

INFORMATION TO USERS

This manuscript has been reproduced from the microfilm master. UMI films the text directly from the original or copy submitted. Thus, some thesis and dissertation copies are in typewriter face, while others may be from any type of computer printer.

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted. Broken or indistinct print, colored or poor quality illustrations and photographs, print bleedthrough, substandard margins, and improper alignment can adversely affect reproduction.

In the unlikely event that the author did not send UMI a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if unauthorized copyright material had to be removed, a note will indicate the deletion.

Oversize materials (e.g., maps, drawings, charts) are reproduced by sectioning the original, beginning at the upper left-hand corner and continuing from left to right in equal sections with small overlaps.

Photographs included in the original manuscript have been reproduced xerographically in this copy. Higher quality 6" x 9" black and white photographic prints are available for any photographs or illustrations appearing in this copy for an additional charge. Contact UMI directly to order.

ProQuest Information and Learning
300 North Zeeb Road, Ann Arbor, MI 48106-1346 USA
800-521-0600

UMI[®]

THESE

présentée à

L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN
et
L'UNIVERSITE DE SHERBROOKE

en vue de l'obtention
du DOCTORAT en GENIE CIVIL

par

Véronique MATTE

**DURABILITE DES BETONS A ULTRA HAUTES
PERFORMANCES :**

ROLE DE LA MATRICE CIMENTAIRE

Soutenue le 20 septembre 1999 devant la commission d'examen :

M. Raoul François	<i>Président et Rapporteur</i>
M. Richard Gagné	<i>Rapporteur</i>
M. Pierre-Claude Aïtcin	
M. Marcel Cheyrezy	
M. Carmel Jolicoeur	
M. Jacques Marchand	
Mme Micheline Moranville	
Mme Cécile Richet	
M. Jean-Michel Torrenti	



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-67114-3

Canada

A mon filleul

RESUME

Les bétons de poudres réactives, BPR, (ciment portland, fumée de silice, quartz broyé, sable fin, fibres métalliques) se caractérisent par une microstructure très dense qui limite la pénétration des agents agressifs. Ils sont donc envisagés dans l'entreposage des déchets nucléaires. Ce travail visait à étudier expérimentalement l'évolution de la microstructure du BPR au cours d'une attaque par de l'eau pure et à fournir les bases nécessaires à la prédiction du comportement à long terme du matériau dans ces conditions agressives. Les fibres métalliques et les inclusions minérales (sable et quartz) étant considérées comme inertes dans ce processus d'altération, les matrices du BPR, et également une pâte pure de ciment et une pâte de ciment et fumée de silice, ont été étudiées.

La méthodologie suivie a consisté à caractériser les matériaux avant et après un essai de lixiviation : microstructure par microscopie électronique à balayage, porosité, composition chimique et minéralogique, et diffusivité. Une dégradation superficielle progresse suivant un front net de dissolution des silicates du ciment anhydre résiduel (C_3S et C_2S). La lixiviation des espèces minérales est limitée par les diffusions ioniques du matériau vers la solution agressive suivant une cinétique de dégradation proportionnelle à la racine carrée du temps. Tant qu'il subsiste un coeur sain, ce sont les propriétés de la zone saine qui contrôlent le comportement global du matériau partiellement dégradé.

Deux modèles de la transformation de la matrice ont été utilisés : DIFFU-Ca caractérisant la lixiviation des ions calcium, et le modèle 3D de l'évolution de la microstructure de BENTZ et GARBOCZI suivant l'hydratation des constituants cimentaires, par automates cellulaires. Les résultats numériques de cette double modélisation montrent une bonne concordance avec les valeurs expérimentales. Cela valide la prédiction du degré d'hydratation des phases minérales et la phénoménologie introduite dans DIFFU-Ca. A l'issue de cette étude, le BPR apparaît comme un matériau durable pouvant être utilisé pour l'application nucléaire. La profondeur de dégradation à 300 ans a été estimée à 1,4 cm dans nos conditions expérimentales.

ABSTRACT

The Reactive Powder Concretes (RPC), composed of Portland cement, silica fume, crushed quartz, fine sand and steel fibres, exhibit a very dense microstructure which limits the penetration of aggressive agents. They appear suitable for the storage of nuclear waste. This study aimed to determine experimentally the evolution of the RPC microstructure during a leaching attack by pure water, and to supply data required for the RPC long-term prediction of durability under these severe conditions. The steel fibres and mineral inclusions (sand and quartz) were considered as inert materials in the degradation process. Thus RPC matrices, and also a pure cement paste, and a cement and silica fume paste, were studied.

The materials were characterised before and after a leaching test : microstructure by means of scanning electron microscopy, porosity, chemical and mineralogical composition, and diffusivity. A superficial degradation proceeds along a straight leaching front related to the dissolution of the remaining anhydrous cement silicates (C_3S & C_2S). The leaching of mineral species is controlled by the ionic diffusions from the material towards the aggressive solution. The degradation kinetics is proportional to the square root of time. As long as a sound core remains, the global behaviour of the partly degraded material is determined by the properties of the sound core.

Two models related to the matrix transformation were used : DIFFU-Ca which characterised the leaching of calcium, and the 3D computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development, from BENTZ & GARBOCZI. The digital results show a good agreement with the experimental values. This validates the hydration rates predicted with BENTZ & GARBOCZI and the phenomenology implemented in DIFFU-Ca. At the end of the study, it could be said that RPC appears as a suitable candidate for nuclear waste storage. The foreseen degradation depth after a 300 years leaching is about 1.4 cm in our experimental conditions.

REMERCIEMENTS

La présentation de ce mémoire est l'occasion pour moi de remercier tous ceux qui m'ont apporté aide, conseils et encouragements durant mon travail de thèse.

J'exprime ma profonde reconnaissance à ma codirectrice, **Micheline Moranville**, pour ses précieux conseils, sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse tout au long de ces quatre années. J'ai pu apprécier ses compétences scientifiques étendues (qui ne sont plus à démontrer), mais également ses grandes qualités humaines.

Ce projet n'aurait jamais vu le jour sans mon codirecteur, **Pierre-Claude Aïtcin**, qui en est l'instigateur. Je le remercie chaleureusement de sa confiance à mon égard et de son oreille attentive pendant les moments difficiles.

La majeure partie de cette étude s'est déroulée dans les laboratoires du Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay. Je souhaite donc remercier **Jean-Michel Torrenti** et **Cécile Richet** pour leur accueil et leur aide dans la réalisation de ce travail, en particulier pour les obstacles administratifs qu'ils ont dû surmonter du fait de mon statut d'étranger.

Mes remerciements s'adressent également à **Marcel Cheyrezy**, **Vincent Maret** et **Christian Vernet** de la société Bouygues pour m'avoir permis de travailler sur un matériau aussi passionnant que le BPR. J'adresse une pensée spéciale à **Liliane Cauchois**, à la Direction des Ressources Humaines, pour le temps et l'énergie qu'elle m'a consacrés pendant mon séjour chez Bouygues.

J'en profite pour remercier le **Conseil de la Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada** pour sa contribution financière à ce projet.

Plusieurs personnes m'ont apporté leurs compétences à un moment ou à un autre de cette étude, sans qui je n'aurais pu mener à bien le travail qui m'avait été confié. Il s'agit de **Claire Tognazzi** du LMDC de Toulouse qui m'a permis d'élucider le problème de la diffusion parasite, de **Frédéric Adenot** du CEA pour son aide précieuse concernant DIFFU-Ca et enfin, de **Dale Bentz** au NIST pour ses conseils judicieux sur l'utilisation du modèle d'hydratation.

Je remercie **Raoul François**, professeur à l'INSA de Toulouse, pour avoir accepté de présider le jury et de rapporter cette thèse. Mes remerciements s'adressent également à **Richard Gagné**, professeur à l'Université de Sherbrooke, qui a bien voulu exercer la double fonction de rapporteur québécois et français. Enfin, j'exprime ma reconnaissance à **Carmel Joliceur** et **Jacques Marchand**, examinateurs externes de ce travail.

Un facteur clé dans la réussite de ce projet fut le soutien quotidien que m'ont apporté mes collègues de travail: les **techniciens, thésards et ingénieurs** du CEA Saclay, mais aussi l'**équipe durabilité** du secteur génie civil et environnement de l'ENS Cachan et les membres de la **Direction Scientifique** de Bouygues, à Challenger et à Coignières. Je les remercie tous chaleureusement pour leur amitié et leur bonne humeur qui ont ensoleillé mes journées.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Frédéric Bourassa, Olivier Bonneau, Alexandra Delgado, Anik Delagrave** et **France Trinque**, mes chers compatriotes qui ont fait escale à Paris le temps d'une maîtrise, d'un DEA, d'une thèse ou d'un post-doc.

Enfin, à la base de tout, il y a ma famille qui m'a toujours encouragée à dépasser mes limites, à aller de l'avant, à avoir confiance en moi et à prendre la vie du bon côté. **Claude, Thérèse, Jean-Bastien** et **Jérôme**, c'est grâce à vous si les pages qui suivent ont pu s'écrire. Du fond du coeur, MERCI!

ABREVIATIONS

ANDRA	:	Agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs
BHP	:	béton à hautes performances
BPR	:	béton de poudres réactives
BTHP	:	béton à très hautes performances
BUHP	:	béton à ultra hautes performances
CEA	:	Commissariat à l'énergie atomique
C-S-H	:	silicate de calcium hydraté
DRX	:	diffraction des rayons X
EDF	:	Electricité de France
EDS	:	spectromètre X à dispersion d'énergie
ERD	:	électrons rétrodiffusés
ES	:	électrons secondaires
IPSN	:	Institut de protection et de sûreté nucléaire
LCPC	:	Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
LIFT	:	Leaching Induced by Forced Transport
MEB	:	microscope électronique à balayage

NOTATION CIMENTIERE

A	:	Al_2O_3
C	:	CaO
F	:	Fe_2O_3
H	:	H_2O
S	:	SiO_2

TABLE DES MATIERES

Introduction	1
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....	4
1. INTRODUCTION.....	5
2. CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES BÉTONS	6
2.1 Le ciment Portland	6
2.2 La fumée de silice	7
2.3 Hydratation du ciment Portland	8
2.3.1 <i>Hydratation des silicates</i>	8
2.3.2 <i>Hydratation des aluminates</i>	9
2.4 Réaction pouzzolanique	10
2.5 Microstructure de la pâte de ciment durcie	10
2.5.1 <i>Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)</i>	10
2.5.2 <i>La portlandite et les aluminates hydratés</i>	12
2.5.3 <i>Porosité de la pâte de ciment durcie</i>	13
2.5.4 <i>Composition de la solution interstitielle</i>	14
3. LES BÉTONS À ULTRA HAUTES PERFORMANCES	17
3.1 Des bétons ordinaires aux bétons à ultra hautes performances (BUHP).....	17
3.2 Evolution des BUHP	17
3.3 Les bétons de poudres réactives (BPR).....	18
3.3.1 <i>Principes de base</i>	19
3.3.2 <i>Performances mécaniques</i>	20
3.3.3 <i>Microstructure</i>	20
3.3.4 <i>Durabilité</i>	24
3.4 Les bétons pour conteneurs de déchets nucléaires en France	24
4. LA LIXIVIATION.....	27
4.1 Généralités.....	27
4.2 La lixiviation simple	28
4.3 Essais accélérés	30
4.3.1 <i>Essai sous champ électrique</i>	30
4.3.2 <i>Essai au nitrate d'ammonium</i>	31
5. MODÉLISATION.....	33
5.1 Introduction	33
5.2 Modèle d'hydratation de BENTZ et GARBOCZI	33
5.3 Modélisation de la lixiviation.....	36
6. CONCLUSION	40

Chapitre 2: Présentation du projet de recherche.....	41
1. INTRODUCTION.....	42
2. ETUDES PRÉLIMINAIRES : DIFFUSION DU TRITIUM DANS LES BPR.....	43
3. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS	49
3.1 Composition du BPR.....	49
3.2 Description des composants.....	49
3.2.1 <i>Ciment</i>	49
3.2.2 <i>Fumée de silice</i>	50
3.2.3 <i>Superplastifiant</i>	51
3.2.4 <i>Sable et quartz broyé</i>	51
3.2.5 <i>Fibres</i>	52
3.3 Formulations complémentaires	52
3.4 Etude comparative.....	55
4. DESCRIPTION DE LA METHODE SUTVIE.....	56
4.1 Objectifs	56
4.2 Présentation des dispositifs de lixiviation	57
4.2.1 <i>Premier dispositif de lixiviation : régulation du pH par résines échangeuses d'ions</i>	58
4.2.2 <i>Second dispositif de lixiviation : régulation du pH par ajout d'acide nitrique</i> ..	59
4.3 Caractérisation des matériaux après lixiviation	60
4.3.1 <i>Microscopie électronique à balayage</i>	60
4.3.2 <i>Microsonde électronique</i>	60
4.3.3 <i>Porosité</i>	60
4.3.4 <i>Diffraction des rayons X</i>	63
4.3.5 <i>Diffusion du tritium</i>	63
4.3.6 <i>Analyse chimique du lixiviat</i>	65
4.4 Modélisation de la microstructure des matériaux étudiés	65
5. CONCLUSION	69
 Chapitre 3: Résultats expérimentaux.....	 70
1. INTRODUCTION.....	71
2. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE.....	72
2.1 Images en électrons rétrodiffusés.....	72
2.2 Images en électrons secondaires	75
2.3 Conclusion.....	77
3. MINÉRALOGIE	78
3.1 Diffractogrammes de base.....	78
3.2 Présentation des résultats	80
3.3 Analyse des résultats	85
3.3.1 <i>Cœur sain</i>	85

3.3.2	<i>Portlandite</i>	85
3.3.3	<i>Ciment anhydre</i>	85
3.3.4	<i>C₄AF</i>	85
3.3.5	<i>Fumée de silice</i>	86
3.3.6	<i>Katoite</i>	87
3.3.7	<i>Zonation de la pâte lixiviée</i>	87
3.4	Conclusion.....	88
4.	POROSITÉ.....	90
4.1	Porosimétrie à mercure.....	90
4.1.1	<i>Comparaison des différentes formulations</i>	90
4.1.2	<i>Résultats détaillés pour BPR, CFS et C</i>	92
4.2	AGLAE	96
4.3	Porosité volumique totale.....	97
4.4	Conclusion.....	98
5.	ANALYSES CHIMIQUES.....	99
5.1	Cartographies élémentaires	99
5.2	Profils élémentaires.....	100
5.2.1	<i>Formulation CFS</i>	100
5.2.2	<i>Pâte THP</i>	103
5.2.3	<i>Pâte pure C</i>	105
5.3	Analyse chimique de la formulation CFS	107
5.4	Conclusion.....	107
6.	DIFFUSION DU TRITIUM.....	108
6.1	Introduction	108
6.2	Validation de l'essai	108
6.2.1	<i>Reproductibilité</i>	108
6.2.2	<i>Dispersion des résultats</i>	108
6.2.3	<i>Étanchéité des cellules</i>	109
6.3	Résultats avant lixiviation	109
6.4	Résultats après lixiviation	110
6.4.1	<i>Simulations numériques</i>	113
6.5	Conclusion.....	118
7.	CINÉTIQUE DE LIXIVIATION.....	120
7.1	Minéralogie	120
7.2	Flux de lixiviation	121
7.2.1	<i>Présentation des résultats</i>	121
7.2.2	<i>Lixiviation du calcium et du silicium</i>	125
7.2.3	<i>Lixiviation du soufre</i>	126
7.3	Conclusion.....	127
8.	CONCLUSION.....	129

Chapitre 4: Modélisation	130
1. INTRODUCTION.....	131
2. MODÈLE D'HYDRATATION DE BENTZ ET GARBOCZI	132
2.1 Microstructure avant et après hydratation.....	132
2.1.1 Pâte CFS	132
2.1.2 Pâte THP.....	138
2.1.3 Pâte pure C	142
2.2 Diffusion du tritium.....	144
2.2.1 Diffusion avant lixiviation.....	145
2.2.2 Diffusion après lixiviation.....	146
2.3 Conclusion.....	148
3. PRÉDICTION DU COMPORTEMENT À TRÈS LONG TERME DES BÉTONS DE POUDRES RÉACTIVES.....	150
3.1 Présentation du modèle	150
3.2 Les équations générales du modèle.....	151
3.2.1 Concentration de calcium dans la solution interstitielle	151
3.2.2 Concentration de calcium en phase solide.....	151
3.2.3 Porosité	153
3.2.4 Coefficient de diffusion du tritium.....	153
3.3 Hypothèses et données d'entrée du modèle pour l'appliquer à la pâte CFS	155
3.3.1 Phases anhydres.....	155
3.3.2 Hydratation	155
3.3.3 Récapitulatif des données d'entrée de DIFFU-Ca.....	156
3.4 Résultats de la modélisation.....	157
3.4.1 Porosité	157
3.4.2 Coefficient de diffusion du tritium.....	158
3.4.3 Profils de calcium	158
3.4.4 Prévision de l'épaisseur dégradée	159
3.5 Conclusion.....	160
4. CONCLUSION	161
 Conclusion	 162
 Bibliographie	 166
 Annexes	 176

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Figure 2-1 : Représentation schématique de la théorie de la percolation appliquée à l'hydratation du ciment, d'après ACKER (1987).....	8
Figure 2-2 : Evolution du rapport C/S des C-S-H en fonction de la concentration en calcium dans la solution interstitielle, tiré de FAUCON (1997) (adaptation de BARRET et BERTRANDIE ,1986).....	11
Figure 2-3 : Représentation de la structure des C-S-H proposée par TAYLOR (1986) : chaînes de silicates du même type que celles présentes dans la jennite et la tobermorite. En « A » sont montrées les positions probables des atomes H et en « B », les modifications suggérées par l'omission d'un pont tétraédrique.....	11
Figure 2-4 : Représentation schématique de la connectivité entre tétraèdres SiO ₄ (d'après ZANNI et coll., 1995).	12
Figure 2-5 : Illustration de la contraction LE CHATELIER dans une pâte de ciment et de l'autodessiccation qui en résulte, d'après BUIL (1990).	13
Figure 2-6 : Evolution de la composition de la solution interstitielle d'un béton, tiré de DELAGRAVE (1996), (adaptation de LONGUET et coll., 1974).	15
Figure 3-1 : Microstructure du BPR. MEB, image en électrons rétrodiffusés [MATTE et MORANVILLE, 1999].	19
Figure 3-2 : Courbes de porosité cumulée de différents BPR (d'après CHEYREZY et coll., 1995).....	22
Figure 3-3 : Seuil de porosité du BPR en fonction de la température du traitement thermique (d'après CHEYREZY et coll., 1995).	22
Figure 3-4 : Distribution des mésopores (d'après SAUZEAT et coll., 1996).....	23
Figure 4-1 : Echelle de solubilité de quelques hydrates en fonction du pH, en milieu calcaïque (d'après VERNET, 1992).	28
Figure 4-2 : Représentation de la dégradation d'une pâte de ciment CPA (d'après REVERTEGAT et coll., 1992).....	29
Figure 4-3 : Zonation obtenue sur une pâte de ciment Portland dégradée à pH 11,5 pendant 8,5 mois (d'après ADENOT et coll., 1997).....	29
Figure 4-4 : Cations dans les C-S-H de la couche superficielle (d'après FAUCON, 1997)....	30
Figure 4-5 : Schéma de l'essai LIFT (d'après GERARD 1996).	31
Figure 5-1 : Démarche suivie pour l'élaboration et la validation du modèle (d'après BENTZ, 1997a).	34
Figure 5-2 : Principe des automates cellulaires pour un grain de ciment (d'après REMOND, 1998).	35
Figure 5-3 : Principe de formation des hydrates à partir des collisions entre pixels. (d'après BENTZ, 1997a).	35
Figure 5-4 : Représentation de la zonation unidirectionnelle d'une section de pâte de ciment dégradée : plusieurs zones à minéralogie constante séparées par des fronts de lixiviation mobiles (d'après ADENOT et coll., 1997).	36
Figure 5-5 : Mécanisme d'altération dans une pâte de ciment (d'après FAUCON, 1997).....	38

Chapitre 2: Présentation du projet de recherche

Figure 3-1 : Courbe granulométrique du ciment.....	50
Figure 3-2 : Diffractogramme de la fumée de silice.....	50
Figure 3-3 : Structure schématique du superplastifiant (d'après BONNEAU, 1997).....	51
Figure 3-4 : Courbe granulométrique du sable.....	51
Figure 3-5 : Courbe granulométrique du quartz broyé.....	52
Figure 3-6 : Diffractogramme de la couche dégradée d'un BPR.....	53
Figure 4-1 : Méthode de travail suivie.....	57
Figure 4-2 : Dispositif de lixiviation : régulation du pH par résines échangeuses d'ions.....	58
Figure 4-3 : Dispositif de lixiviation : régulation du pH par acide nitrique.....	59
Figure 4-4 : Schéma de fonctionnement d'AGLAE (d'après RAOOF et coll., 1994).....	62
Figure 4-5 : Principe de l'essai de diffusion.....	64
Figure 4-6 : Schéma de la représentation physique de l'équation de NERNST-EINSTEIN reliant la diffusivité et la conductivité électrique d'un matériau poreux (d'après GARBOCZI et BENTZ, 1992).....	67
Figure 4-7 : Schéma du réseau conducteur aléatoire utilisé pour calculer la conductivité électrique d'une image digitale obtenue avec le modèle d'hydratation (d'après GARBOCZI et BENTZ, 1992).....	68

Chapitre 3: Résultats expérimentaux

Figure 2-1 : Microstructure du BPR après lixiviation (sections polies).....	72
Figure 2-2 : Section polie de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation.....	73
Figure 2-3 : Section polie de la pâte THP après 7 mois de lixiviation.....	74
Figure 2-4 : Section polie de la pâte CFS saine.....	74
Figure 2-5 : Pâte CFS lixiviée 12 mois, zone saine.....	76
Figure 2-6 : Pâte CFS lixiviée 12 mois, zone dégradée.....	76
Figure 3-1 : Diffractogramme du ciment.....	78
Figure 3-2 : Diffractogramme de la pâte CFS avant lixiviation.....	79
Figure 3-3 : Diffractogramme de la pâte pure C avant lixiviation.....	79
Figure 3-4 : Zonation de la pâte CFS après 3 mois de lixiviation (mm).....	80
Figure 3-5 : Zonation de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation (mm).....	80
Figure 3-6 : Zonation de la pâte CFS après 12 mois de lixiviation (mm).....	81
Figure 3-7 : Zonation de la pâte CFS après 18 mois de lixiviation (mm).....	81
Figure 3-8 : Zonation de la pâte pure C après 3 mois de lixiviation (mm).....	82
Figure 3-9 : Zonation de la pâte pure C après 6 mois de lixiviation (mm).....	82
Figure 3-10 : Zonation de la pâte pure C après 12 mois de lixiviation (mm).....	82
Figure 3-11 : Diffractogramme de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation.....	83
Figure 3-12 : Diffractogramme de la pâte pure C après 6 mois de lixiviation.....	83
Figure 3-13 : Agrandissement de la zone 2 de la pâte pure C.....	84
Figure 3-14 : Zonation de la pâte THP après 7 mois de lixiviation (mm).....	84
Figure 3-15 : « Effet de matrice » au cours de la lixiviation (d'après FAUCON, 1997).....	86
Figure 3-16 : Modèle proposé par FAUCON et coll. (1998) pour expliquer la précipitation d'ettringite dans la zone dégradée.....	88
Figure 4-1 : Distribution des pores avant lixiviation.....	91
Figure 4-2 : Distribution des pores après trois mois de lixiviation.....	91
Figure 4-3 : Schéma d'un échantillon pour la porosimétrie à mercure.....	92
Figure 4-4 : Distributions poreuses du cœur sain et de l'échantillon témoin.....	93

Figure 4-5 : Distributions poreuses du BPR aux différentes échéances de lixiviation.	94
Figure 4-6 : Distributions poreuses de CFS aux différentes échéances de lixiviation.	94
Figure 4-7 : Distributions poreuses de C aux différentes échéances de lixiviation.	95
Figure 4-8 : Analyse d'images MEB.....	96
Figure 4-9 : Courbe de porosité BET du BPR [TORRENTI et coll. 1997].	96
Figure 4-10 : Comparaison entre le BPR et la pâte THP.	97
Figure 5-1 : Cartographie de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation.	99
Figure 5-2 : Profils élémentaires de la pâte CFS lixiviée 6 mois (microsonde).....	101
Figure 5-3 : Evolution du rapport C/S pour la pâte CFS lixiviée 6 mois.....	102
Figure 5-4 : Profils élémentaires de la pâte THP lixiviée 7 mois (microsonde).	104
Figure 5-5 : Evolution du rapport C/S pour la pâte THP lixiviée 7 mois.	105
Figure 5-6 : Profils élémentaires de la pâte C lixiviée 6 mois (MEB).	106
Figure 6-1 : Schéma d'une flasque de diffusion, d'après [TOGNAZZI, 1998].	111
Figure 6-2 : Isovaleurs en concentrations en tritium en régime permanent (les lignes de flux sont perpendiculaires aux isovaleurs, certaines passent donc sous la flasque, par le bord de l'échantillon), d'après [TOGNAZZI, 1998].	112
Figure 6-3 : Coupe d'une plaquette mise à l'intérieur de la flasque de diffusion après lixiviation.....	113
Figure 6-4 : Evolution du coefficient de diffusion effectif global avec l'épaisseur dégradée pour une plaquette de BPR de 4 mm.	114
Figure 6-5 : Evolution du coefficient de diffusion effectif global avec l'épaisseur dégradée pour une plaquette de CFS de 4 mm.	116
Figure 6-6 : Evolution du coefficient de diffusion effectif global avec l'épaisseur dégradée pour une plaquette de THP de 4 mm.	116
Figure 6-7 : Images MEB (électrons rétrodiffusés) de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation.	117
Figure 6-8 : Schéma de la pâte CFS dans la flasque de diffusion après 6 mois de lixiviation.	117
Figure 7-1 : Zonation de la pâte CFS lixiviée avec le second montage de lixiviation (mm).	120
Figure 7-2 : Zonation de la pâte C lixiviée avec le second montage de lixiviation (mm).	120
Figure 7-3 : Calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps.	121
Figure 7-4 : Calcium lixivié ramené au % de matière liante en fonction de la racine carrée du temps.....	122
Figure 7-5 : Acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps.	122
Figure 7-6 : Acide nitrique ajouté ramené au % de matière liante en fonction de la racine carrée du temps.....	123
Figure 7-7 : Sodium lixivié en fonction de la racine carrée du temps.	124
Figure 7-8 : Potassium lixivié en fonction de la racine carrée du temps.	124
Figure 7-9 : Magnésium lixivié en fonction de la racine carrée du temps.	125

Chapitre 4: Modélisation

Figure 2-1 : Microstructure de la pâte CFS avant et après hydratation.....	133
Figure 2-2 : Composition de la pâte CFS avant hydratation.....	135
Figure 2-3 : Composition de la pâte hydratée (conversion des C-S-H permise).....	135
Figure 2-4 : Composition de la pâte hydratée (conversion des C-S-H non permise).....	135
Figure 2-5 : Evolution de la porosité durant l'hydratation.....	136
Figure 2-6 : Evolution des C-S-H durant l'hydratation.	136
Figure 2-7 : Evolution des silicates anhydres durant l'hydratation.....	137
Figure 2-8 : Evolution des aluminates durant l'hydratation.....	137
Figure 2-9 : Composition de la pâte THP avant hydratation.	139
Figure 2-10 : Composition de la pâte THP hydratée (conversion permise).....	139
Figure 2-11 : Composition de la pâte THP hydratée (conversion non permise).....	139
Figure 2-12 : Evolution de la porosité durant l'hydratation.....	140
Figure 2-13 : Evolution des C-S-H durant l'hydratation.	141
Figure 2-14 : Evolution des silicates anhydres durant l'hydratation.....	141
Figure 2-15 : Evolution des aluminates durant l'hydratation.....	141
Figure 2-16 : Composition de la pâte pure C avant hydratation.	142
Figure 2-17 : Composition de la pâte pure C hydratée.	142
Figure 2-18 : Evolution de la porosité durant l'hydratation.....	143
Figure 2-19 : Evolution des silicates durant l'hydratation.	143
Figure 2-20 : Evolution des aluminates durant l'hydratation.....	144
Figure 3-1 : Évolution du rapport C/S en phase solide en fonction de la concentration de calcium en solution dans le système $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$	151
Figure 3-2 : Relation entre le coefficient de diffusion effectif (D_e) et la porosité totale pour une pâte de ciment CPA, d'après TOGNAZZI (1998).....	154
Figure 3-3 : Profil de la porosité dans la pâte CFS après 10 jours de lixiviation.....	157
Figure 3-4 : Profil du coefficient de diffusion de la pâte CFS après 10 jours de lixiviation.	158
Figure 3-5 : Profils de calcium dans le solide et dans la solution interstitielle après 10 jours de lixiviation.....	158

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

Tableau 2-1 : Analyse chimique du clinker.	6
Tableau 2-2 : Constituants du clinker.	6
Tableau 2-3 : Catégories de ciment.	7
Tableau 3-1 : Composition d'un BPR 200.	19
Tableau 3-2 : Le BPR en tant que microbéton armé (communication personnelle de P.C. AITCIN).	20
Tableau 3-3 : Caractéristiques mécaniques en compression uniaxiale du BPR (d'après DUGAT et coll., 1995).	20
Tableau 3-4 : Comparaison de la durabilité d'un B30, d'un B80 et d'un BPR.	24

Chapitre 2: Présentation du projet de recherche

Tableau 2-1 : Résultats de la première campagne d'essais.	44
Tableau 2-2 : Résultats de la seconde campagne d'essais menée par Bourdette.	44
Tableau 2-3 : Comparaison entre la cure de référence et une cure accélérée.	46
Tableau 2-4 : Influence du rapport E/C.	46
Tableau 2-5 : Formulation retenue à l'issue de la troisième campagne d'essais.	46
Tableau 2-6 : Comparaison entre le BPR de la troisième campagne d'essais et le BPR CHI.	47
Tableau 2-7 : Formulation du BPR retenu pour l'étude.	47
Tableau 3-1 : Analyse chimique du ciment (%).	49
Tableau 3-2 : Composition minéralogique du ciment (%) (d'après BONNEAU, 1997).	49
Tableau 3-3 : Composition élémentaire de la fumée de silice (%).	50
Tableau 3-4 : Formulation de la pâte CFS (matrice du BPR).	53
Tableau 3-5 : Formulation de la pâte C.	54
Tableau 3-6 : Formulation BPRSF.	54
Tableau 3-7 : Formulation CFSQ.	54
Tableau 3-8 : Formulation de la pâte THP.	55

Chapitre 3: Résultats expérimentaux

Tableau 2-1 : Epaisseurs dégradées ($\pm 0,05$ mm).	75
Tableau 5-1 : Pourcentages de chaque élément (en masse d'oxyde).	107
Tableau 6-1 : Coefficient de diffusion du tritium pour différentes gâchées de BPR (m^2/s).	109
Tableau 6-2 : Coefficients de diffusion des matériaux sains (m^2/s).	109
Tableau 6-3 : Valeurs comparatives de coefficients de diffusion.	110
Tableau 6-4 : Coefficients de diffusion du tritium aux différentes échéances de lixiviation (m^2/s).	110
Tableau 6-5 : Coefficients de diffusion du tritium de la pâte THP à différentes échéances de lixiviation (m^2/s).	111
Tableau 6-6 : Analogie entre l'équation de la diffusion et l'équation de la chaleur, d'après [TOGNAZZI, 1998].	112

Tableau 6-7 : Coefficients de diffusion calculés par CASTEM2000 pour les différentes échéances de lixiviation (m^2/s).....	115
Tableau 6-8 : Coefficients de diffusion calculés par CASTEM2000 pour la pâte CFS à différentes échéances de lixiviation (m^2/s).....	118
Tableau 6-9 : Coefficients de diffusion calculés par CASTEM2000 pour la pâte THP à différentes échéances de lixiviation (m^2/s).....	118
Tableau 7-1 : Flux de lixiviation ($mol \cdot j^{-1/2} \cdot m^{-2}$).....	123
Tableau 7-2 : Calcium lixivié en fonction du temps pour la formulation CFS (moles).....	126

Chapitre 4: Modélisation

Tableau 2-1 : Degré d'hydratation des différentes phases (% volumique).....	134
Tableau 2-2 : Degré d'hydratation des différentes phases (% volumique).....	140
Tableau 2-3 : Degré d'hydratation des différentes phases (% volumique).....	143
Tableau 2-4 : Conductivités relatives utilisées pour la modélisation.....	144
Tableau 2-5 : Coefficients de diffusion du tritium avant lixiviation (m^2/s).....	145
Tableau 2-6 : Coefficients de diffusion du tritium après lixiviation (m^2/s).....	147
Tableau 2-7 : Coefficient de diffusion global (D_g) de la pâte CFS partiellement dégradée calculé d'après l'équation 2-2 (m^2/s).....	148
Tableau 3-8 : Quantité de chaque phase dans la pâte CFS hydratée.....	155
Tableau 3-9 : Epaisseur dégradée sur une face d'échantillon pour diverses durées de lixiviation (mm).....	159

INTRODUCTION

En France, la majeure partie de l'électricité produite est d'origine nucléaire. Le conditionnement des déchets engendrés constitue donc une préoccupation de premier plan. Ces déchets sont classés en trois catégories :

- **Déchets A** : déchets à vie courte (période radioactive inférieure à 30 ans) de faible et moyenne activité. Ces déchets représentent 90 % du volume produit, mais seulement 5 % de la radioactivité totale.
- **Déchets B** : déchets de faible et moyenne activité contenant des radioéléments à vie longue. Ils représentent 8 % du volume de déchets produits.
- **Déchets C** : déchets de haute activité, à fort dégagement de chaleur et à vie longue. Ils représentent les 2 % restant.

Les déchets A sont actuellement stockés dans des centres de surface. La période de surveillance retenue est de 300 ans, au terme desquels leur radioactivité aura fortement décru (inférieure à la radioactivité naturelle) et le site pourra être banalisé.

Les déchets C sont actuellement vitrifiés et conservés temporairement dans des puits en attendant que le pic thermique associé à leur forte radioactivité soit passé.

Pour les déchets B (et aussi les déchets C), la loi du 30 décembre 1991 a défini une période de 15 ans de recherche afin de permettre le développement de solutions adaptées à leur gestion.

Trois axes de recherche ont été définis :

- axe 1 : séparation et transmutation des déchets radioactifs ;
- axe 2 : stockage réversible et irréversible en site géologique profond ;
- axe 3 : procédés de conditionnement et entreposage longue durée.

L'axe 2 est placé sous la responsabilité de l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) alors que les axes 1 et 3 sont pilotés par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA). Au terme des 15 ans de recherche, un rapport global d'évaluation des recherches sera adressé au parlement. Le gouvernement décidera alors des suites à donner.

Notre étude s'inscrit dans le contexte de l'entreposage de longue durée. La durée maximale envisagée est de 300 ans. L'entreposage se différencie du stockage en ce sens qu'il se veut provisoire et implique un suivi des colis de déchets. Il s'agit donc d'une période pendant laquelle les colis peuvent être manipulés, donc leur tenue aux chocs et aux chutes est primordiale. La notion d'entreposage amène à celle de « désentreposage » ou du devenir du colis après cette période. Un retraitement des déchets ou encore un stockage définitif seront alors envisagés.

Parmi les différents concepts d'entreposage étudiés, on retrouve la filière « Conteneurs de Haute Intégrité » (CHI). Cela concerne l'entreposage des déchets B en vrac. L'objectif est la mise au point d'un conteneur qui assurerait à lui seul le confinement des déchets solides, sans recourir à leur cimentation. L'établissement du cahier des charges d'un tel conteneur est actuellement en cours. L'un des axes de recherche touche l'étude des matériaux qui pourraient répondre aux critères du CHI. Les bétons de poudres réactives (BPR), matériaux nouveaux et à ultra hautes performances, apparaissent comme une possibilité. Les BPR se caractérisent par une très faible porosité qui limite la pénétration des agents agressifs (et en sens inverse, limite le relâchement des radionucléides) et un comportement ductile (assuré par des microfibrilles d'acier) qui leur confère une bonne résistance aux chocs.

Un vaste projet de recherche sur les BPR a donc été mis en œuvre, lequel a fait l'objet d'une collaboration entre le CEA et la société BOUYGUES. Parmi les aspects étudiés, se trouve le **comportement à très long terme du matériau soumis à un environnement agressif**. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail. Le scénario envisagé est celui de l'attaque du

conteneur par de l'eau faiblement minéralisée, une nappe phréatique par exemple. Plusieurs études sur la dégradation des matériaux cimentaires par lixiviation ont été réalisées par le passé [ADENOT, 1992], [BOURDETTE, 1994], [GERARD, 1996], [CARDE, 1996], [FAUCON, 1997], [TOGNAZZI, 1998], mais aucune d'elle ne traitait d'un matériau industriel ou prêt à l'emploi. Notre recherche présente donc l'intérêt d'être directement transférable à l'industrie. De plus, les études précédentes portaient sur des matériaux cimentaires « ordinaires » (rapport eau/ciment d'environ 0,40). La lixiviation des bétons à ultra hautes performances n'a donc jamais été abordée. L'une des principales caractéristiques de ce type de matériau est un taux important de ciment anhydre résiduel. Se pose alors la question du risque d'hydratation différée de ce ciment qui pourrait résulter du contact entre le béton et l'eau lixiviante.

L'objectif de notre thèse est d'étudier expérimentalement l'évolution de la microstructure du BPR au cours de la lixiviation et de fournir les bases nécessaires à la prédiction du comportement à long terme du matériau dans ces conditions agressives.

Le chapitre 1 de ce mémoire sera consacré à la synthèse bibliographique. La compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la lixiviation du BPR passe d'abord par la connaissance des processus physico-chimiques communs à tous les bétons. Cela fera l'objet de la première partie de ce chapitre. Un bilan des connaissances dont nous disposons à l'heure actuelle sur les bétons à ultra hautes performances sera ensuite présenté, puis les travaux récents effectués sur la lixiviation des matériaux cimentaires seront rappelés. Enfin, la prédiction du comportement du BPR sur 300 ans ne pouvant se faire uniquement à partir d'essais en laboratoire, le dernier point traitera de la modélisation. Seront présentés deux modèles qui nous apparaissent pertinents dans le cadre de notre étude.

Le chapitre 2 détaillera la méthodologie adoptée pour cette étude, à savoir la caractérisation du BPR avant et après un essai de lixiviation : microstructure, porosité, composition élémentaire et minéralogique, et diffusivité. Ces analyses de la phase solide couplées au suivi de la cinétique de lixiviation des éléments doivent permettre de déterminer les phénomènes chimiques qui se produisent durant la dégradation et de fournir les données requises pour la modélisation.

Le chapitre 3 présentera les résultats expérimentaux obtenus et enfin, le chapitre 4 concernera l'aspect modélisation.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1. INTRODUCTION

Les bétons de poudres réactives (BPR) sont des bétons à ultra hautes performances. La compréhension de la durabilité de ces matériaux passe d'abord par la connaissance des processus physico-chimiques communs à tous les bétons, en particulier les réactions chimiques qui sont à l'origine de la formation des composés hydratés.

Avant d'entreprendre l'étude du comportement à long terme des BPR soumis à une attaque par de l'eau pure, il convient de rappeler les travaux récents effectués sur la lixiviation des matériaux cimentaires et les principales conclusions qui s'en sont dégagées.

Dans le contexte de l'entreposage et du stockage des déchets nucléaires, les durées de vie envisagées pour les conteneurs sont de plusieurs centaines d'années. Ainsi, l'estimation de la durabilité des matériaux à si longue échéance implique une modélisation des processus physico-chimiques. Nous terminerons donc par une présentation de deux modèles (l'un lié à l'hydratation du ciment et l'autre à la lixiviation d'une pâte de ciment hydratée) qui nous apparaissent pertinents dans le cadre de notre étude.

2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES BETONS

2.1 Le ciment Portland

Le ciment Portland est un mélange de clinker et de sulfate de calcium finement broyé. Le gypse sert à réguler la cinétique d'hydratation des aluminates du clinker. L'analyse chimique moyenne du clinker (ciment CPA) est présentée dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Analyse chimique du clinker.

SiO ₂	19-25 %
Al ₂ O ₃	2-9 %
CaO	62-67 %
Fe ₂ O ₃	1-5 %
MgO	0-3 %
SO ₃	1-3 %
K ₂ O	0,6 %
Na ₂ O	0,2 %

Les principaux constituants du clinker ainsi que leur teneurs massiques moyennes sont donnés dans le Tableau 2-2 (notation cimentière).

Tableau 2-2 : Constituants du clinker.

C ₃ S (alite)	60-65 %
C ₂ S (bélite)	20-25 %
C ₃ A	8-12 %
C ₄ AF	8-10 %

BOGUE (1947) a mis au point un mode de calcul qui permet de déterminer la composition potentielle du ciment (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF, carbonates, gypse et CaO libre) à partir de l'analyse chimique. Cependant, ce calcul est très approximatif. Il est donc préférable de recourir à d'autres méthodes, la diffraction des rayons X quantitative ou la microscopie optique par exemple, pour connaître plus précisément la minéralogie d'un ciment.

En France, les ciments sont normalisés par la norme NF P 15-301 qui date de 1981 et a été révisée en 1994. Le but de cette révision était d'assurer la transition entre la définition des ciments selon NF P 15-301 et selon la nouvelle norme européenne en cours d'élaboration. Le Tableau 2-3 résume les différentes catégories de ciment d'après les différentes normes.

Tableau 2-3 : Catégories de ciment.

NF P 15-301 (1981)	NF P 15-301 (1994)	Norme européenne
<u>ciment Portland artificiel</u> CPA	<u>ciment Portland</u> CPA-CEM I	<u>ciment Portland</u> CEM I
<u>ciment Portland composé</u> CPJ	<u>ciment Portland composé</u> CPJ-CEM II/A CPJ-CEM II/B	<u>ciment Portland composé</u> CEM II
<u>ciment de haut fourneau</u> CHF	<u>ciment de haut fourneau</u> CHF-CEM III/A CHF-CEM III/B CLK-CEM III/C	<u>ciment de haut fourneau</u> CEM III
<u>ciment de laitier au clinker</u> CLK		
	<u>ciment pouzzolanique</u> CPZ-CEM IV/A CPZ-CEM IV/A	<u>ciment pouzzolanique</u> CEM IV
<u>ciment au laitier et aux cendres</u> CLC	<u>ciment au laitier et aux cendres</u> CLC-CEM V/A CLC-CEM V/B	<u>ciment composé</u> CEM V

2.2 La fumée de silice

La fumée de silice est un sous-produit industriel provenant de la fabrication du silicium, du zirconium ou de divers alliages de ferrosilicium. Il s'agit de fines poussières (100 fois plus fines que le ciment) récupérées dans les gaz d'échappement lors de la réduction du quartz très pur par du charbon dans un four à arc électrique.

Les fumées de silice se présentent sous forme de microsphères vitreuses dont le diamètre moyen est de 0,1 μm . Elles sont composées d'au moins 85 à 98 % de SiO_2 en général. Leur surface spécifique mesurée par la technique B.E.T. (BRUNAUER, EMMETT et TELLER) varie de 13 000 à 30 000 m^2/kg [MALHOTRA, 1987] et leur densité se situe entre 2,00 et 2,25 [REGOURD, 1983]. Leur extrême finesse rend leur manipulation particulièrement difficile et leur transport plutôt onéreux.

Grâce à sa très grande finesse, sa forte teneur en silice et sa structure essentiellement vitreuse, la fumée de silice constitue un produit hautement pouzzolanique [AITCIN et coll., 1981]. Elle est employée fréquemment pour la fabrication des bétons à hautes performances. L'utilisation d'un superplastifiant est cependant nécessaire. Lorsque le rapport E/C est très faible (0,15-0,20), les particules de fumée de silice peuvent combler les interstices entre les grains de ciment, rendant ainsi le matériau très compact [BACHE, 1981].

2.3 Hydratation du ciment Portland

Au siècle dernier, deux théories ont été proposées pour expliquer la réaction du ciment avec l'eau (réaction d'hydratation). Selon LE CHATELIER [1887], il s'agirait d'une dissolution des grains de ciment suivie d'une recristallisation des composés de base (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF) sous une autre forme. Pour MICHAELIS [1909], il s'agirait plutôt de réactions à la surface des particules de silicates et d'aluminates. La silice étant insoluble dans une solution de chaux même faiblement concentrée, une réaction de type topochimique s'effectuerait par hydrolyse et serait suivie d'une réorganisation du solide.

Les études modernes n'ont pas élucidé complètement la réaction d'hydratation, mais toutes s'accordent sur le principe de base : il y a formation de composés insolubles dans la solution interstitielle du béton (fortement basique et alcaline) qui donnent avec le temps une structure rigide mécaniquement résistante. Les principaux produits d'hydratation formés sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H), la portlandite ou chaux hydratée (CH) et les aluminates hydratés.

Il est possible de simuler l'hydratation du ciment en utilisant la théorie de la percolation [ACKER (1987), TORRENTI (1992), BENTZ ET GARBOCZI (1991)]. Le processus est le suivant (Figure 2-1) :

1. Les hydrates se développent autour des grains de ciment isolés ;
2. Des amas se forment par liaison entre les grains ;
3. Lorsque le degré d'hydratation critique (α_c) est atteint, il y a création d'un chemin continu traversant l'éprouvette (seuil de percolation) permettant le développement de la résistance mécanique.

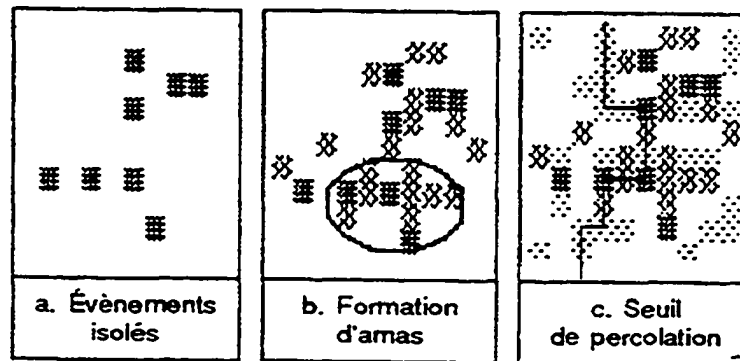
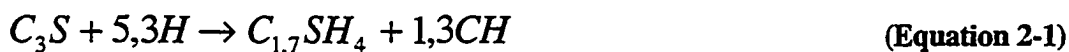


Figure 2-1 : Représentation schématisée de la théorie de la percolation appliquée à l'hydratation du ciment, d'après ACKER (1987).

2.3.1 Hydratation des silicates

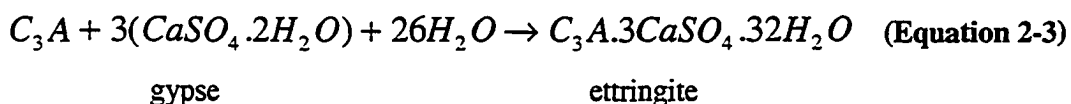
Les silicates représentent 75-85 % des composés de base du ciment. Leur hydratation donne naissance aux silicates de calcium hydratés (C-S-H) et à la portlandite. La réaction des silicates tricalcique (C_3S) et bicalcique (C_2S) avec l'eau peut être décrite par les équations suivantes :



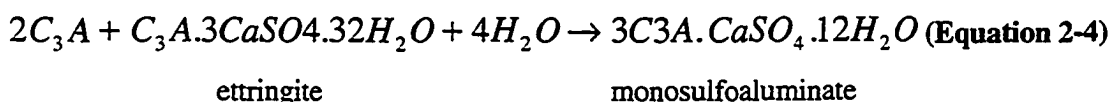
En moyenne, une pâte de ciment contient 50 à 70 % en masse de C-S-H et 20 à 25 % de portlandite. Les C-S-H constituent l'agent liant le plus important de la pâte de ciment hydraté. Ils sont responsables de la prise et du durcissement du béton ainsi que de la stabilité volumétrique et de la résistance mécanique. La portlandite se présente sous forme de cristaux et semble peu contribuer à la résistance de la pâte. Toutefois, elle joue un rôle important dans la durabilité des bétons. En effet, c'est la phase solide la plus soluble des hydrates et elle est facilement lixiviée lorsque le béton entre en contact avec de l'eau faiblement minéralisée.

2.3.2 Hydratation des aluminates

La réaction de l'aluminat tricalcique (C_3A) avec l'eau est instantanée et très violente. Elle donne lieu à la formation congruente des espèces C_2AH_8 , C_4AH_{13} et C_3AH_6 . Une pâte de ciment contenant uniquement du C_3A perd rapidement toute maniabilité. Pour éviter cette prise éclair, le cimentier ajoute du sulfate de calcium (du gypse par exemple) lors du broyage du clinker. Il y a alors formation d'ettringite par la réaction suivante :



L'ettringite cristallise sous forme de fines aiguilles qui ne nuisent pas à la maniabilité de la pâte [REGOURD, 1981]. De l'ettringite continue à se former tant qu'il y a des ions sulfates (SO_4^{2-}) disponibles. Lorsque le gypse est épuisé, l'ettringite se dissout et devient la source d'ions sulfates pour former avec le C_3A excédentaire le monosulfoaluminate hydraté [MINDESS et YOUNG, 1981] :



Le C₃A influe surtout sur la prise initiale de la pâte. Il contribue peu au gain de résistance. Cependant, le dosage du gypse dans le ciment doit être adapté à la quantité de C₃A. En effet, s'il n'y a pas assez de gypse, une prise éclair se produit (rigidification prématurée de la pâte irréversible). Par contre, une trop grande quantité de gypse peut occasionner la formation d'ettringite après la prise. La formation de l'ettringite secondaire est expansive et peut fissurer la pâte. LI (1994) résume les différentes écoles de pensées reconnues pour expliquer ce phénomène. Un apport externe de sulfates (eau de mer, par exemple) peut également causer des dommages similaires et affecter la pérennité d'un ouvrage en béton.

Le C_4AF donne les mêmes hydrates que C_3A . Leur formule s'obtient par simple substitution $Al \rightarrow Fe$ [REGOURD, 1982].

2.4 Réaction pouzzolanique

On appelle « matériaux pouzzolaniques » les composés tels que la fumée de silice qui réagissent avec la portlandite dégagée par l'hydratation du ciment pour former de nouveaux C-S-H. La réaction prise en compte est généralement la suivante :



Les C-S-H pouzzolaniques sont plus riches en silice que les C-S-H primaires (rapport C/S plus faible) [REGOURD et coll., 1981].

Il est à noter que la réaction pouzzolanique consommant également de l'eau, elle peut influencer sur le degré d'hydratation final du ciment, surtout dans le cas de bétons de très faible E/C.

2.5 Microstructure de la pâte de ciment durcie

La pâte de ciment durcie constitue un système hétérogène comprenant un solide poreux et des phases liquide et gazeuse présentes dans les pores. Le solide est formé de grains de ciment plus ou moins bien hydratés.

2.5.1 Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)

Le terme C-S-H désigne une famille de composés du système ternaire CaO-SiO₂-H₂O. De plus, des atomes Al, Fe ou S peuvent se substituer aux Si des C-S-H. Il s'agit de composés mal cristallisés du fait de leur germination rapide. Ils sont souvent appelés « gel de C-S-H » en raison de leur forte teneur en eau et de leur faible degré de cristallinité. Les C-S-H occupent plus de 50 % du volume de la pâte hydratée. La composition de ces hydrates dépend de plusieurs facteurs tels que la composition chimique du ciment, la présence de pouzzolanes, la quantité d'eau de gâchage, l'âge, la température de formation, etc. En particulier, le rapport C/S évolue avec la composition de la solution interstitielle en contact avec le solide [BARRET et BERTRANDIE (1986), REARDON (1990)]. La Figure 2-2 illustre la variation du rapport C/S en fonction de la concentration en calcium.

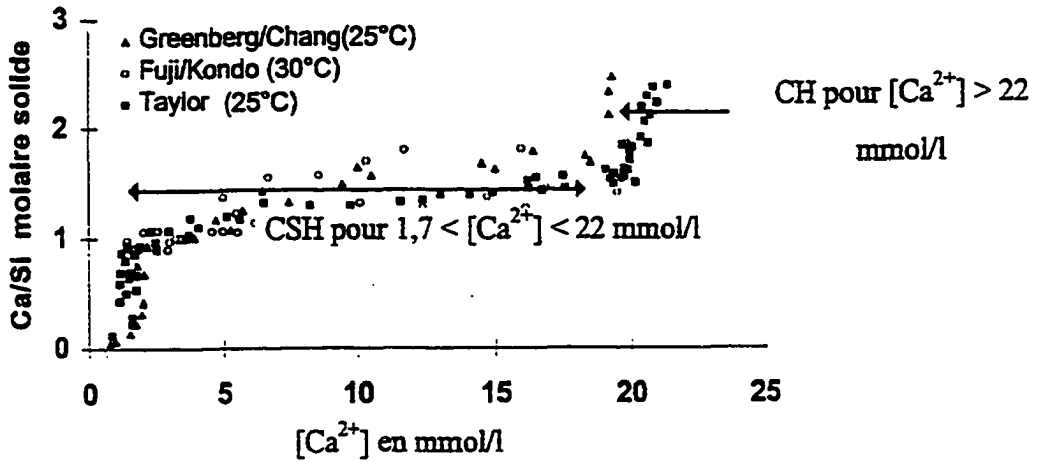


Figure 2-2 : Evolution du rapport C/S des C-S-H en fonction de la concentration en calcium dans la solution interstitielle, tiré de FAUCON (1997) (adaptation de BARRET et BERTRANDIE, 1986).

Plusieurs chercheurs ont tenté de schématiser la structure des C-S-H. TAYLOR (1964) assimile la structure des C-S-H à celle des minéraux naturels. Suite aux travaux de FELDMAN (1981), TAYLOR (1986) considère que les C-S-H possèdent une structure lamellaire composée de jennite et de tobermorite (Figure 2-3).

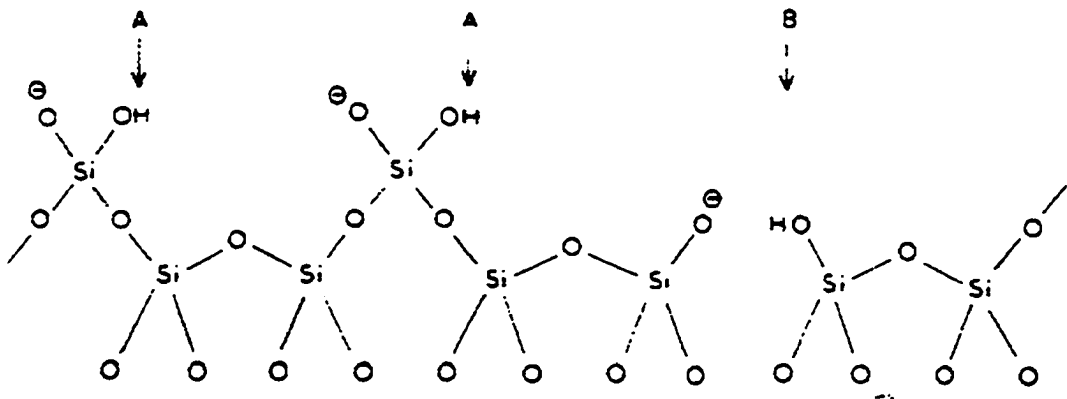


Figure 2-3 : Représentation de la structure des C-S-H proposée par TAYLOR (1986) : chaînes de silicates du même type que celles présentes dans la jennite et la tobermorite.

En « A » sont montrées les positions probables des atomes H et en « B », les modifications suggérées par l'omission d'un pont tétraédrique.

VIEHLAND et coll. (1996) ont montré expérimentalement la nanocristallinité des C-S-H à l'aide d'observations en microscopie électronique à transmission (TEM) couplées à des analyses chimiques par émission de rayons X (EDAX). La diffraction des électrons lents (SAED) a également été utilisée. Les auteurs corroborent ainsi l'essentiel des hypothèses émises par Taylor et mettent en évidence l'existence d'un ordre local dans les C-S-H.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une autre méthode récente d'investigation de la structure des C-S-H. CONG et KIRKPATRICK (1996) suggèrent une structure possible des C-S-H à l'aide de cette méthode. ZANNI et coll. (1995) expliquent comment cette technique permet de déterminer la polymérisation des chaînes de C-S-H en fonction de divers facteurs : hydratation, température de cure, présence de pouzzolanes, etc. La classification actuelle des silicates repose sur le degré de connectivité des tétraèdres SiO_4 (Figure 2-4).

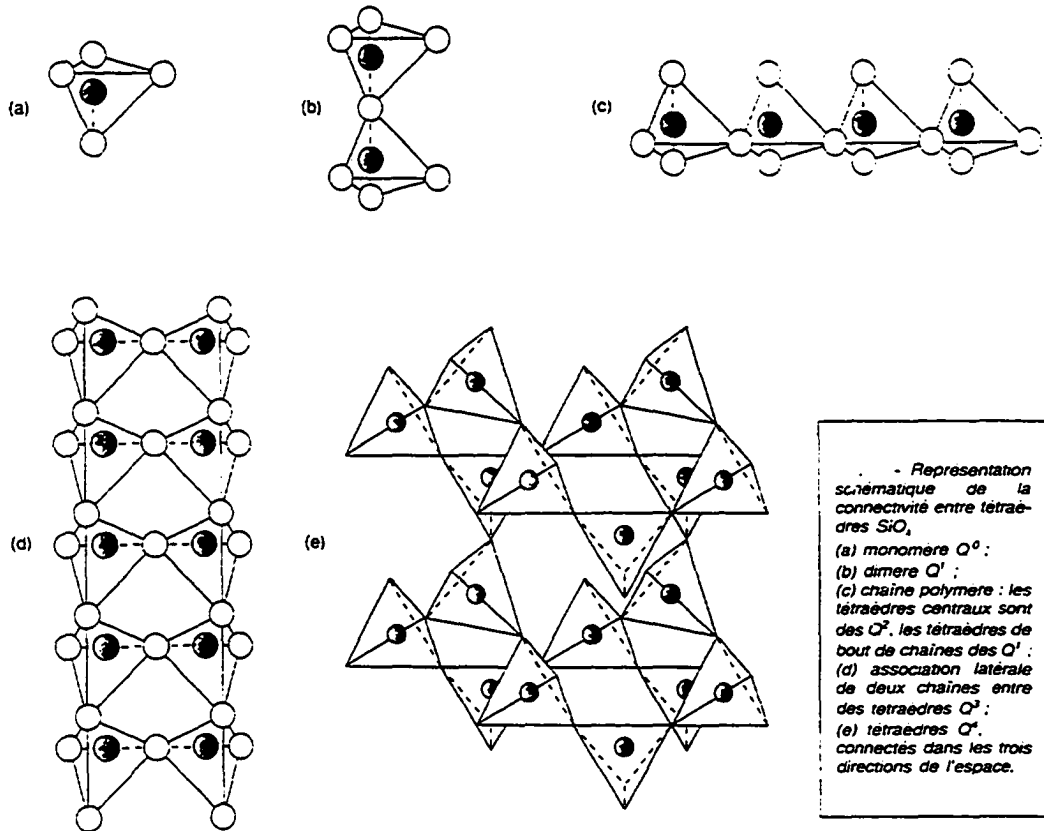


Figure 2-4 : Représentation schématique de la connectivité entre tétraèdres SiO_4 (d'après ZANNI et coll., 1995).

Ainsi, les auteurs ont pu déterminer que la structure des C-S-H curés à température ambiante était basée sur une charpente de tétraèdres SiO_4 plutôt courte (statistiquement « trimère »). Par contre, à 120°C , les chaînes de silicates s'allongent.

2.5.2 La portlandite et les aluminates hydratés

La portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) est la seule phase solide de la pâte de ciment durcie qui soit relativement pure. Il s'agit d'un composé très bien cristallisé qui se présente sous forme de plaquettes hexagonales empilées entre les grains de ciment partiellement hydratés. Ses dimensions varient entre 0,01 et 0,1 mm. Elle occupe près de 18 % du volume de la pâte hydratée.

L'ettringite (AFt) cristallise sous forme d'aiguilles à base hexagonale (parfois creuses) qui souvent rayonnent autour des grains de ciment anhydres comme un oursin. Ses dimensions sont d'environ $10\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$. Le monosulfoaluminate cristallise plutôt en fines plaquettes hexagonales de $1\text{ }\mu\text{m} \times 0,1\text{ }\mu\text{m}$ environ. Ces deux types de cristaux occupent ensemble 13 % du volume de la pâte de ciment durcie et se retrouvent parsemés dans les fibres de C-S-H.

Les AFm (C_2AH_8 et C_4AH_{13}) sont des phases de structure hexagonale obtenues par substitution du calcium par l'aluminium dans la structure de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Quant à C_3AH_6 , il appartient à la famille des hydrogrenats et cristallise en cristaux cubiques. Il est plus stable que les AFm.

2.5.3 Porosité de la pâte de ciment durcie

Dans la réaction d'hydratation, le volume molaire des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes molaires du ciment anhydre et de l'eau participant à la réaction. Ce phénomène est appelé « contraction LE CHATELIER ». Pour une « hydratation complète », cette contraction est de l'ordre de 10 % du volume initial de la pâte. Si le matériau est isolé de toute source d'eau extérieure, la contraction LE CHATELIER provoque une autodessiccation de la pâte, c'est-à-dire une dessiccation interne progressive. Après la prise, le squelette formé par les hydrates du ciment s'oppose, par sa rigidité, à la contraction LE CHATELIER. Il se forme ainsi progressivement des vides gazeux et des ménisques dans les capillaires de la pâte de ciment et un retrait endogène dit aussi d'« autodessiccation » (Figure 2-5). L'autodessiccation d'une pâte de ciment augmente lorsqu'on diminue le rapport eau/liant.

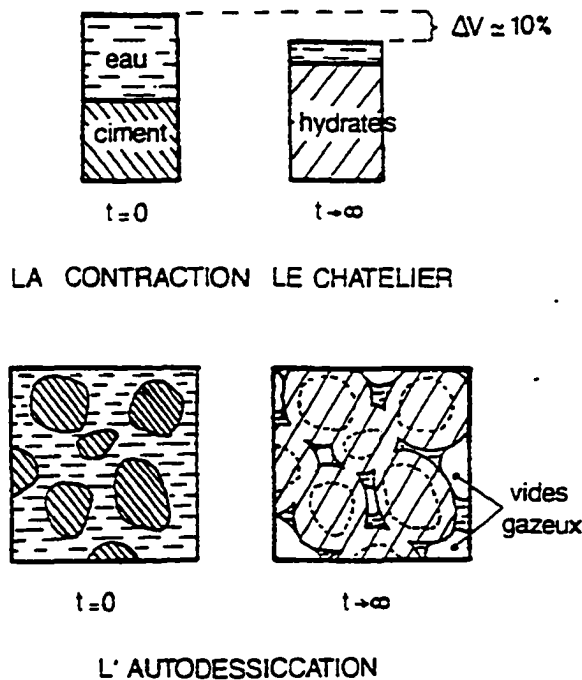


Figure 2-5 : Illustration de la contraction LE CHATELIER dans une pâte de ciment et de l'autodessiccation qui en résulte, d'après BUIL (1990).

Les différents hydrates se forment et se développent dans les espaces situés entre les grains de ciment initiaux. Ce mode de remplissage engendre donc un réseau poreux très complexe et très tortueux. Ces pores inter-grains résiduels sont généralement appelés « capillaires ». En outre, les C-S-H tels que décrits par TAYLOR (1986) possèdent également une structure poreuse :

- les pores inter-cristallites situés entre les particules de C-S-H ;
- les pores intra-cristallites extrêmement fins situés entre les feuillets d'une particule.

D'après le modèle de POWERS ET BROWNYARD (1948), la porosité intrinsèque des C-S-H serait d'environ 28 % indépendamment du rapport E/C et du degré d'hydratation.

Ainsi, la pâte de ciment durcie présente d'une part des pores capillaires et d'autre part, une porosité relative aux hydrates. Au total, les matériaux cimentaires ont une distribution porale s'étalant sur plusieurs ordres de grandeur : du nanomètre au millimètre. C'est une caractéristique importante des bétons qui conditionne leur comportement à long terme.

2.5.4 Composition de la solution interstitielle

L'eau présente dans la pâte de ciment durcie (eau de gâchage résiduelle ou humidité provenant du milieu ambiant) est un constituant à part entière de la microstructure. SIERRA (1982) distingue quatre états de l'eau :

- eau libre ;
- eau capillaire ;
- eau adsorbée ;
- eau chimiquement liée.

L'eau chimiquement liée est celle qui a été consommée lors des différentes réactions d'hydratation et qui fait désormais partie des hydrates. Les trois autres états sont fonction de la taille des pores dans lesquels l'eau se trouve. L'eau adsorbée est celle qui est retenue sur la surface solide des pores sous l'action des forces de VAN DER WAALS. L'eau capillaire désigne la phase condensée remplissant le volume poreux au-delà des couches adsorbées et qui est séparée de la phase gazeuse par des ménisques. L'eau libre est présente dans les gros pores. Elle est en équilibre avec la phase gazeuse par l'intermédiaire d'une interface plane.

La solution interstitielle est très basique et rapidement saturée au cours de l'hydratation par tous les éléments solubles libérés, notamment les alcalins et alcalino-terreux. Sa composition varie avec l'âge du matériau. Son pH est compris entre 12,4 et 13,5. LONGUET et coll. (1974) ont analysé la composition de la solution interstitielle au cours du temps grâce à un essai d'extraction mécanique de la phase aqueuse par compression (Figure 2-6). On notera le minimum atteint par les sulfates après 7 jours. Il correspond à la dissolution de l'ettringite qui re-précipite sous forme de monosulfoaluminate, moins riche en sulfates.

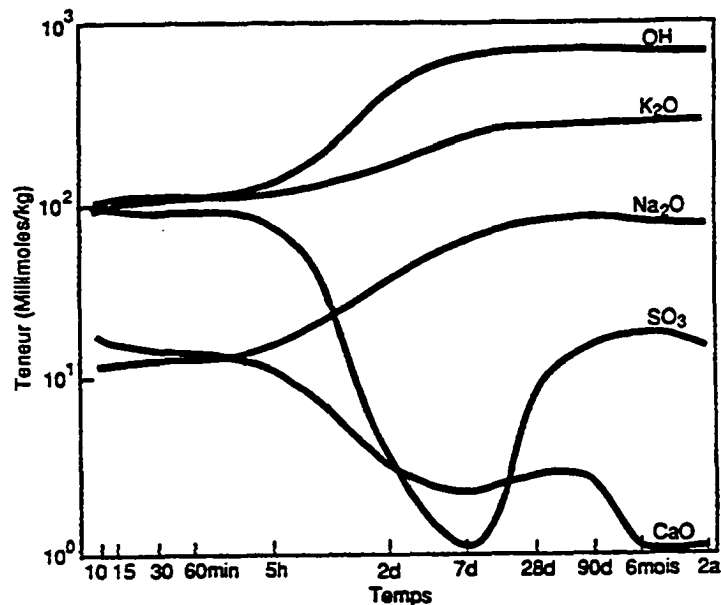


Figure 2-6 : Evolution de la composition de la solution interstitielle d'un béton, tiré de DELAGRAVE (1996), (adaptation de LONGUET et coll., 1974).

L'eau joue un rôle essentiel dans le comportement à long terme du béton. En effet, la plupart des processus chimiques et physiques de dégradation nécessitent de l'eau. Par exemple, la pénétration des agents agressifs tels que les sulfates (formation d'ettringite secondaire gonflante) et les chlorures (corrosion des armatures) se fait via la solution contenue dans le réseau poreux.

En résumé :

Le ciment Portland est un mélange de clinker et de sulfate de calcium finement broyé. Les composés principaux du clinker sont C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF . En s'hydratant, les silicates forment la portlandite et les C-S-H. La fumée de silice se présente sous forme de microsphères vitreuses. Elle réagit avec la portlandite pour former de nouveaux C-S-H. C'est la réaction pouzzolanique. Le sulfate de calcium ajouté lors du broyage permet d'éviter la prise éclair du ciment, conséquence de la réaction de l'aluminate tricalcique avec l'eau. Il se combine au C_3A pour former de l'ettringite, puis du monosulfoaluminate.

Les C-S-H constituent l'agent liant le plus important de la pâte de ciment durcie. Selon TAYLOR, ils possèdent une structure lamellaire composée de jennite et de tobermorite. Leur composition varie en fonction de l'âge du matériau, de la présence de pouzzolanes, de la température de cure, de la composition de la solution interstitielle, etc. D'après POWERS et BROWNWARD, la porosité intrinsèque des C-S-H serait d'environ 28 % indépendamment du rapport E/C et du degré d'hydratation.

La portlandite cristallise sous forme de plaquettes hexagonales. C'est la première phase lessivée en cas d'attaque par de l'eau faiblement minéralisée. Si le dosage en sulfate de calcium est approprié et que l'ouvrage n'est pas exposé à un apport externe de sulfates, les

aluminates jouent un rôle secondaire dans la résistance et la durabilité de la pâte de ciment durcie.

Dans la réaction d'hydratation, le volume molaire des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes molaires du ciment anhydre et de l'eau participant à la réaction. Ce phénomène est appelé « contraction LE CHATELIER ». Lorsque le matériau est isolé de toute source d'eau extérieure, la contraction LE CHATELIER provoque une autodessiccation de la pâte, c'est-à-dire une dessiccation interne progressive. Il se forme ainsi petit à petit des vides gazeux et des ménisques dans les capillaires de la pâte de ciment. Les matériaux cimentaires possèdent une distribution porale s'étalant sur plusieurs ordres de grandeur : du nanomètre au millimètre.

Enfin, la solution interstitielle du béton est très concentrée et se caractérise par sa très grande basicité (pH compris entre 12,4 et 13,5). Sa composition varie en fonction de l'âge du béton.

3. LES BETONS A ULTRA HAUTES PERFORMANCES

3.1 Des bétons ordinaires aux bétons à ultra hautes performances (BUHP)

MALIER [1992] mentionne que « *Smeaton (1756), Vicat (1818), Apsdin (1825) furent parmi les inventeurs des bétons modernes. Monier et Lambot (1848), Coignet (1852), Hennebique (1880) réalisèrent avec ce matériau les premières constructions en béton armé.* » Selon lui, il s'ensuivit un siècle pendant lequel le béton resta un mélange de granulats, de ciment et d'eau.

L'utilisation des fluidifiants dans le béton permet de réduire la floculation des grains de ciment et ainsi de diminuer le rapport E/C [BACHE, 1981], facteur clé dans l'obtention de hautes performances. Les bétons à hautes performances (BHP) (résistance en compression de 50 à 100 MPa) firent alors leur apparition. Par exemple, on construisit le Mid Continental Plaza Building à Chicago en 1972 avec du béton ayant une résistance en compression à 28 jours (f_c) de 60 MPa [LESSARD, 1994]. C'est dans la région de Chicago que furent construits les premiers gratte-ciel en BHP. Au Canada, la plate-forme pétrolière Hibernia (1996) et le pont de la Confédération (1997) sont deux ouvrages récents réalisés en BHP [AITCIN, 1998]. En France, le pont de Joigny (1988) atteignit une résistance de 78 MPa [MALIER et coll., 1992]. En 1993, on construisit le Pont de Normandie avec un béton de 60 MPa de résistance à 28 jours. A l'époque, il s'agissait du plus long pont à haubans au monde [AITCIN, 1998].

Pour gagner encore en résistance, BACHE (1981) suggéra de réduire la porosité des pâtes de ciment (notamment par l'ajout de particules ultrafines telles que les fumées de silice) en complément de l'utilisation d'un superplastifiant. Cela permit la réalisation d'un béton de 118 MPa lors de la construction de l'édifice *Two Union Square* à Seattle [RALSTON et KORMAN, 1989]. Une nouvelle génération de bétons venait de naître: les bétons à très hautes performances (BTHP) (f_c de 100 à 150 MPa). Avec les BTHP, les limites d'un chantier conventionnel furent atteintes.

Les bétons à ultra hautes performances (BUHP) nécessitent une approche différente en faisant appel à des constituants de qualité exceptionnelle et à de nouveaux processus d'élaboration (autoclavage, serrage, ...). Pour la plupart, ces matériaux font l'objet d'un brevet. La passerelle piétonne de Sherbrooke est l'un des premiers ouvrages réalisés en BUHP. Une moyenne de 200 MPa en compression (écart-type de 8,7 MPa) a pu être maintenue tout au long de la production des 50 m³ de béton de poudres réactives (BPR) [LACHEMI et coll., 1998].

3.2 Evolution des BUHP

Le principe de base pour concevoir des bétons ultra performants est de diminuer au maximum la porosité. Pour ce faire, différents moyens sont employés. Cependant, les matériaux ainsi créés se caractérisent par leur très grande fragilité.

En 1972-73, BRUNAUER a mis au point une pâte de ciment très peu poreuse possédant une résistance en compression de 240 MPa [BRUNAUER et coll., 1973]. Sa technique consistait à broyer le clinker très finement et à ajouter un réducteur d'eau, un lignosulfonate, afin de

diminuer le rapport E/C jusqu'à 0,20. A cette époque, le pouvoir dispersant des superplastifiants tels que le polynaphtalène et le polymélamine n'était pas encore très connu.

BACHE (1981) a développé et breveté le « Densified System containing homogeneously arranged ultrafine Particles (DSP) », basé sur l'action combinée de la fumée de silice et du superplastifiant. L'ajout de granulats très durs (granite, diabase ou bauxite calcinée) lui ont permis d'obtenir une résistance en compression de 268 MPa.

BIRCHALL et coll. (1981) ont développé les « Macro Defect Free (MDF) ». Le principe de base consiste à utiliser un malaxeur à haut cisaillement en présence d'un polymère PVA (alcool polyvinyle) qui agit d'abord comme un agent dispersant très puissant, puis comme un agent liant. Un tel matériau permet d'obtenir une résistance en flexion de 200 MPa. Le problème principal des MDF est qu'ils se désagrègent dans l'eau, ce qui limite considérablement leur utilisation. YOUNG (1995) poursuit actuellement les recherches pour résoudre ce problème de sensibilité à l'eau et améliorer les MDF.

ROY (1987) a créé des bétons très résistants dont les propriétés se rapprochent des céramiques, les « Compacts », à partir d'études précédentes sur l'optimisation de matrices cimentaires chauffées et comprimées pendant la prise [ROY et coll., 1972]. Une résistance en compression de 650 MPa a été atteinte avec ces matériaux.

La ductilité étant primordiale dans la conception d'un ouvrage, on essaiera donc par la suite de rendre les BUHP ductiles, notamment en leur ajoutant des fibres. Ainsi, le DSP devient le CRC (Compact Reinforced Composite) grâce à l'addition de 6% en volume de fibres métalliques [BACHE, 1987]. En France, on notera deux BUHP récents :

- le « béton fibré multimodal à ultra hautes performances (BFMUHP) » dont la particularité est de comporter deux types de fibres, l'une pour agir à l'échelle du matériau durant la phase de microfissuration, et l'autre pour agir à l'échelle de la structure durant la phase de macrofissuration. Les résistances obtenues avoisinent les 200 MPa en compression et 40 MPa en traction par flexion [ROSSI et coll., 1995 ; ROSSI et coll., 1996].
- le « béton spécial industriel (BSI) » qui se propose de combler le vide entre les BTHP de 100 MPa déjà sur le marché et les BPR. Ce matériau a d'ailleurs été utilisé dans le projet des tours de refroidissement de la centrale nucléaire de CATTENOM aux côtés du BPR [BIRELLI et coll., 1998]. Une résistance en compression de 180 MPa à 28 jours a été obtenue sans traitement thermique.

3.3 Les bétons de poudres réactives (BPR)

Les BPR font partie des BUHP. Comme notre étude leur est consacrée, nous les présenterons plus en détail dans cette section.

3.3.1 Principes de base

La conception des BPR s'est faite en se basant sur les règles suivantes [RICHARD et CHEYREZY, 1995]:

- amélioration de l'homogénéité par suppression des granulats ;
- amélioration de la compacité par optimisation du mélange granulaire et optionnellement par pressage avant et pendant la prise ;
- amélioration de la microstructure par traitement thermique après la prise ;
- amélioration de la ductilité par l'emploi de microfibres métalliques ;
- fabrication et mise en place aussi proches que possible des pratiques existantes.

DUGAT et coll. (1995) donnent la composition d'un BPR type (Tableau 3-1). On notera le fort dosage en fumée de silice (25% de la masse du ciment). Une variante possible de cette formulation consiste à ajouter du quartz broyé ($D_{50}=4\text{ }\mu\text{m}$) dont le diamètre est inférieur à la taille des grains de ciment ($D_{50}=15\text{ }\mu\text{m}$).

Tableau 3-1 : Composition d'un BPR 200.

Ciment	950 kg/m ³
Fumée de silice	237 kg/m ³
Sable de silice	997 kg/m ³
Fibres métalliques 13 mm	146 kg/m ³
Fluidifiant (extrait sec)	17 kg/m ³
Eau totale	180 kg/m ³
Eau/Liant (E/(C+FS))	0,15

L'homogénéité et la compacité de la microstructure du BPR se visualisent bien sur cette image MEB (Figure 3-1).

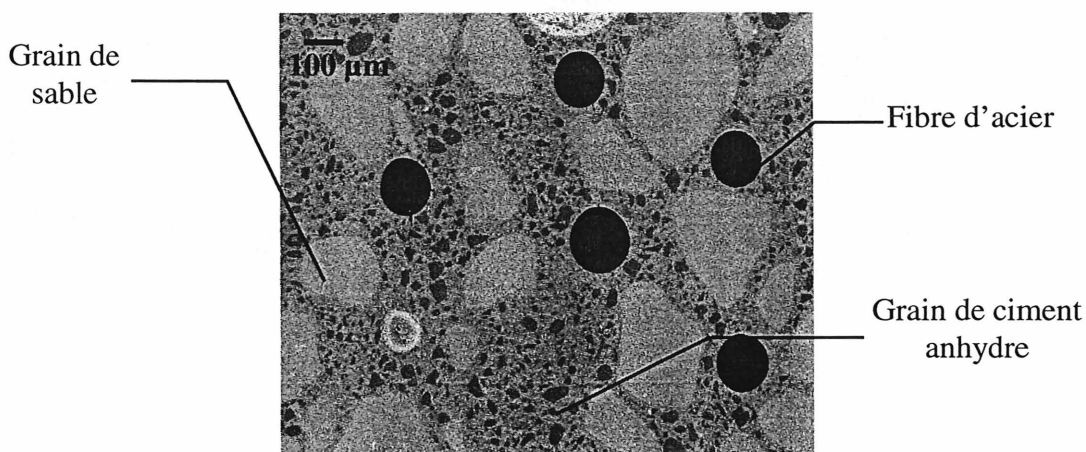


Figure 3-1 : Microstructure du BPR. MEB, image en électrons rétrodiffusés [MATTE et MORANVILLE, 1999].

La taille maximale du gros granulat étant celle d'un sable fin, certains chercheurs peuvent se demander s'il s'agit bien d'un « béton » de poudres réactives, arguant que d'un point de vue granulométrique, l'expression à employer serait plutôt « mortier » de poudres réactives [COLLEPARDI et coll., 1997]. A cette question, RICHARD et CHEYREZY (1995) répondent en présentant le matériau sous l'angle de la mécanique : selon eux, le BPR est un microbéton armé avec des microbarres d'armature. Le Tableau 3-2 explique cette analogie en détaillant les rapports existants entre la taille des armatures et celle des granulats. On observe un facteur d'échelle de 100 entre un béton armé (ordinaire ou BHP) et un BPR. Les fibres du BPR travailleraient donc comme des armatures.

Tableau 3-2 : Le BPR en tant que microbéton armé (communication personnelle de P.C. AITCIN).

	Facteur d'échelle	ϕ max. Gros granulat	Barre d'armature	
			ϕ	L
Béton usuel ou BHP	1	20 mm	20 mm	1,2 m
BPR	1/100	0,2 mm	0,2 mm	12 mm

3.3.2 Performances mécaniques

Les BPR se divisent en deux grandes familles, les BPR200 et les BPR800, nommés selon leur résistance en compression. Les BPR800 peuvent rivaliser avec l'acier et sont réservés à des applications structurales très spécifiques. Les premières applications industrielles concernent les BPR200. C'est également ce type de matériau qui fait l'objet de notre étude. Dorénavant l'appellation « BPR » se référera donc aux BPR200. Le Tableau 3-3 présente quelques caractéristiques mécaniques de ces BPR.

Tableau 3-3 : Caractéristiques mécaniques en compression uniaxiale du BPR (d'après DUGAT et coll., 1995).

Résistance en compression f_c (MPa)	194-203
Module d'YOUNG statique E_c (GPa)	62-66
Module d'YOUNG dynamique E_{dyn} (GPa)	59-61
Coefficient de POISSON statique	0,22-0,24
Coefficient de POISSON dynamique	0,22-0,24
Limite d'élasticité linéaire en % de la résistance ultime	60%

3.3.3 Microstructure

L'une des particularités du BPR est le traitement thermique qui lui est appliqué après la prise, ou plutôt après le démoulage. Celui-ci a pour but d'activer la réaction pouzzolanique de la fumée de silice et des autres particules ultrafines qui composent le matériau. Différents types de traitements thermiques sont possibles. MANSOUTRE et LEQUEUX (1996) ont étudié l'évolution des phases cristallines en fonction du traitement thermique par trois méthodes de DRX quantitatives. Ils ont choisi un BPR avec quartz broyé, mais sans sable ni fibre, et quatre températures : 20, 90, 200 et 250°C. Le temps de cure était de 8 jours dans tous les

cas. Les auteurs sont arrivés aux conclusions suivantes, indépendamment de la méthode utilisée :

- l'élévation de la température augmente le taux d'hydratation du ciment, mais plus significativement pour l'alite que pour la bélite. Il y a donc formation de C-S-H et de portlandite supplémentaires. ISHIDA et coll. (1992) ont également montré que la température accélérât la cinétique d'hydratation des silicates ;
- étant donné le peu d'eau contenue dans le BPR, il est impossible d'hydrater complètement le ciment ;
- le quartz commence à disparaître (réaction pouzzolanique) à 90°C et décroît au fur et à mesure que la température augmente ;
- à 20°C, la portlandite ne représente que 4% de la masse totale du BPR et elle a complètement disparu à 90°C (réaction pouzzolanique);
- la xonotlite (C_6S_6H , notation cimentière) commence à se former à 200°C et on la trouve en plus grande quantité à 250°C. Celle-ci résulte de la transformation de C-S-H de rapport C/S=1 sous l'effet de l'augmentation de température (évacuation des 4/5 de l'eau liée).

ZANNI et coll. (1996) ont étudié le BPR en résonance magnétique nucléaire (RMN) du silicium à l'état solide afin de mieux comprendre les mécanismes d'hydratation et les réactions pouzzolaniques dans le matériau. D'une part, les auteurs ont considéré une formulation sans quartz broyé ayant subi une cure en eau à 20°C de différentes durées : 3, 7 et 28 jours. D'autre part, une formulation avec quartz broyé a été étudiée pour laquelle différents traitements thermiques ont été appliqués : 8, 24 et 48 heures à 90°C, 8 heures à 200°C et 8 heures à 250°C. A 20°C, même après 28 jours de cure, les chaînes de tétraèdres de SiO_4 sont très courtes. L'activité pouzzolanique de la fumée de silice existe à cette température, mais elle est relativement faible (5% à 3 jours et 10% à 28 jours). A 90°C, la durée du traitement thermique est très importante : la longueur des chaînes de tétraèdres de SiO_4 ainsi que l'activité pouzzolanique de la fumée de silice et du quartz broyé augmentent avec le temps de cure. L'élévation de la température de cure produit un effet similaire. Enfin à 250°C, on note la formation de la xonotlite observée précédemment en DRX par MANSOUTRE et LEQUEUX (1996) et CHEYREZY et coll. (1996).

L'influence du traitement thermique sur la structure poreuse des BPR a été analysée par CHEYREZY et coll. (1996) en porosimétrie au mercure. Les compositions suivantes étaient à l'étude :

- une formule sans quartz broyé curée en eau à 20°C ;
- la même formule curée en eau à 20°C et comprimée à 30 MPa pendant la prise ;
- la même formule curée à 90°C ;
- une formule avec quartz broyé curée à 200°C et comprimée à 60 MPa pendant la prise ;
- la même formule, mais avec fibres, curée à 400°C.

Les auteurs ont constaté que la porosité est majoritairement composée de pores de diamètre inférieur à une valeur seuil comprise entre 0,008 et 0,07 μm (Figure 3-2).

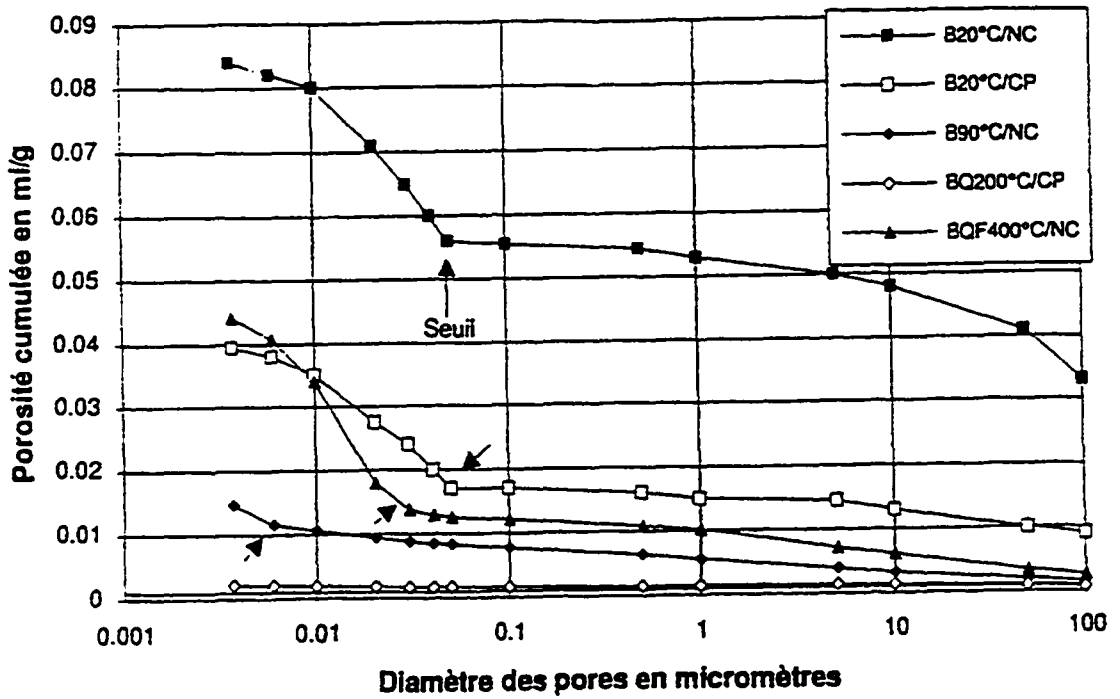


Figure 3-2 : Courbes de porosité cumulée de différents BPR (d'après CHEYREZY et coll., 1995).

Ce seuil diminue au fur et à mesure que la température augmente entre 20 et 200 °C, puis croît (Figure 3-3).

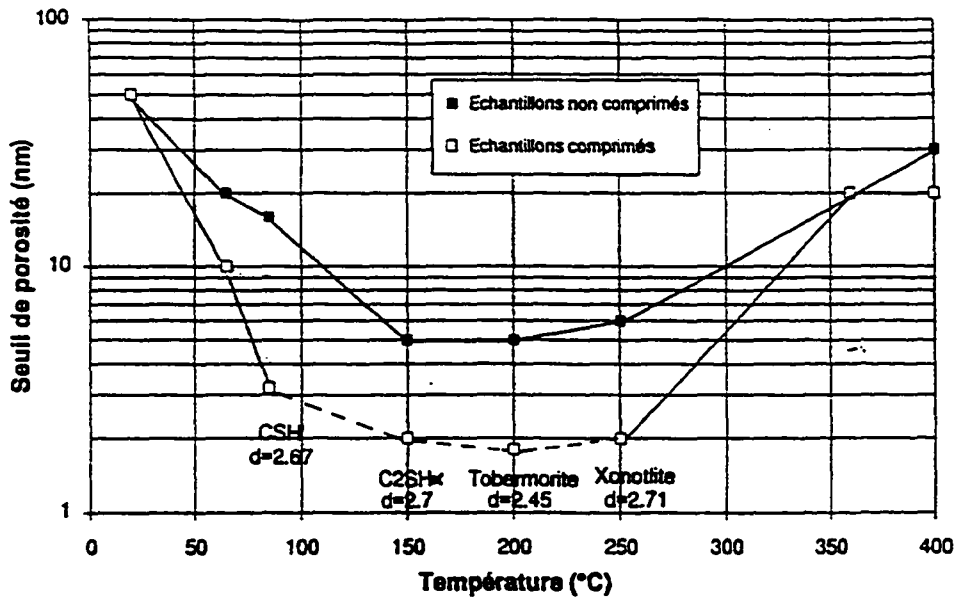


Figure 3-3 : Seuil de porosité du BPR en fonction de la température du traitement thermique (d'après CHEYREZY et coll., 1995).

Quant au pressage pendant la prise, à 20°C il n'affecte ni la valeur du seuil ni la porosité intermédiaire (3,75 nm - 100 µm), mais permet seulement d'éliminer l'air occlus. L'effet de synergie entre pressage et température s'observe à partir de 90°C et on obtient alors les porosités les plus faibles.

FEYLESSOUFI et coll. (1996) ont analysé la nanostructure d'un BPR sans sable ni quartz broyé traité thermiquement après le démoulage en eau à 20°C pendant 7 jours, ensuite en eau à 90°C pendant 4 jours et finalement en air sec à 90°C pendant 2 jours. Avec la technique BET de sorption / désorption d'azote, ces auteurs trouvent une importante hystérésis de désorption caractéristique des milieux mésoporeux et une surface spécifique de 930 m²/kg. SAUZEAT et coll. (1996) complètent cette analyse par la détection d'une famille de nanopores centrée à 2,6 nm de diamètre (Figure 3-4). Cette distribution de tailles de pores très étroite et monomodale est caractéristique des matériaux à très haute performance [BAROGHEL-BOUNY, 1994]. Les matériaux ordinaires présentent eux une autre zone poreuse importante entre 4 et 10 nm de diamètre en plus de la porosité capillaire (50 à 400 nm) [VERBECK et HELMUT, 1968]. Enfin, les auteurs ont déterminé en spectroscopie par infrarouge que l'eau libre représente moins de 10% de l'eau totale. Par conséquent, l'eau du BPR est fortement adsorbée.

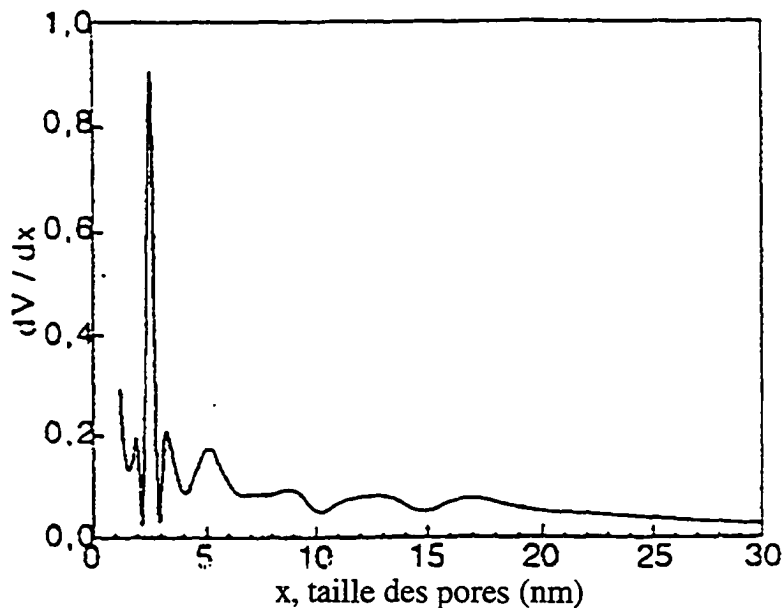


Figure 3-4 : Distribution des mésopores (d'après SAUZEAT et coll., 1996).

Enfin, LOUKILI et coll. (1996) ont réalisé une étude sur les conséquences du faible dosage en eau dans les BPR et BTHP (non traités thermiquement). Le rapport E/C des matériaux étudiés variait de 0,11 à 0,31. Le retrait endogène de ces bétons a été mesuré 48 heures après l'introduction de l'eau de gâchage. Le système consistait en deux anneaux circulaires reliés par des tiges métalliques instrumentées de capteurs de déplacement. Les résultats montrent que le retrait diminue avec la quantité d'eau contrairement aux observations expérimentales habituelles qui montrent que le retrait augmente lorsqu'on diminue le rapport E/C. Par analyse thermo-gravimétrique (TGA), les degrés d'hydratation à 28 jours ont été évalués à 38, 43 et 48 % pour des E/C de 0,11, 0,14 et 0,16 respectivement. Le suivi de l'hydratation a

montré que la quantité de portlandite est maximale 15 jours après le malaxage et qu'elle décroît ensuite lorsque la réaction pouzzolanique devient prépondérante.

3.3.4 Durabilité

ROUX et coll. (1995) ont réalisé une étude très complète sur la durabilité des BPR. Leur travail couvre les principaux cas de pathologie des bétons et compare les performances obtenues pour un BPR sans traitement thermique, un B80 (BHP) et un B30 (béton ordinaire). Leurs résultats sont résumés dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Comparaison de la durabilité d'un B30, d'un B80 et d'un BPR.

	B30	B80	BPR
Perméabilité à l'air, K (m ²)	30 x 10 ⁻¹⁸ (*)	0,3 x 10 ⁻¹⁸ (*) 120 x 10 ⁻¹⁸ (**)	2,5 x 10 ⁻¹⁸ (**)
Migration des ions chlore sous champ électrique, D _{eff} (m ² /s)	1,1 x 10 ⁻¹²	0,6 x 10 ⁻¹²	0,02 x 10 ⁻¹²
Coefficient de carbonatation accélérée (mm/an)	50	(non mentionné)	0
Vitesse de corrosion des armatures (µm/an)	1,2	0,25	< 0,01
Résistivité (kΩ*cm)	16	96	1 133
Coefficient d'abrasion, I	4,0	2,8	1,3

(*) Préconditionnement de 5 jours à 50°C

(**) Préconditionnement de 30 jours à 80°C

On constate donc que les propriétés du BPR vis-à-vis des transferts de fluide (air, Cl⁻, CO₃⁻²) sont largement supérieures à celui des autres matériaux. Dans le cas de la perméabilité, le BPR exhibe de meilleurs résultats qu'un béton ordinaire même en ayant subi un conditionnement beaucoup plus sévère. Pour conclure sur cet aspect, mentionnons l'excellente résistance du BPR au gel/dégel et à l'écaillage. BONNEAU et coll. (1997) trouvent un facteur de durabilité de 100% après 300 cycles de gel/dégel sur 6 éprouvettes de BPR. La masse de résidu mesurée après 56 cycles de gel/dégel en présence de NaCl est inférieure à 30 g/m² (la norme ASTM C-666 permet jusqu'à 600 g/m²).

3.4 Les bétons pour conteneurs de déchets nucléaires en France

Ce projet de recherche ayant été réalisé en majeure partie dans les laboratoires du Service d'Entreposage et de Stockage des Déchets du CEA Saclay, notre synthèse aurait été incomplète sans un survol des possibilités qui existent dans ce domaine à l'heure actuelle. Les conteneurs utilisés en ce moment en France peuvent difficilement être classés dans la catégorie des BUHP. Ils ont néanmoins satisfait au cahier des charges de l'Agence Nationale de gestion des Déchets RADIOactifs (ANDRA) et sont agréés pour les sites de stockage de La Hague et de l'Aube. Le principe de la double enveloppe est mis en œuvre, c'est-à-dire que les déchets sont cimentés à l'intérieur du conteneur afin de garantir un meilleur confinement.

La société SOGEFIBRE a conçu un conteneur pour le conditionnement des déchets solides faiblement et moyennement actifs de La Hague qui était le site de stockage en opération à

cette époque. Il fait l'objet de deux brevets français : #88.16337 et #89.08050 déposés en 1988 et 1989. La fabrication en série a débuté en juillet 1990. PECH (1992) décrit les caractéristiques de ce conteneur. Le ciment utilisé est un CLC (ciment aux laitier et cendres volantes). L'innovation principale est l'utilisation de fibres de fonte amorphe qui, en plus d'assurer la ductilité du matériau, ne se corrodent pas. Le béton utilisé donne une résistance en compression de 60 à 70 MPa et une résistance en traction de 4,5 à 5,5 MPa. Après un an d'essai, une plaquette de 1 cm d'épaisseur présente un coefficient de diffusion du tritium de $8,2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ (acceptable d'après le cahier des charges de l'ANDRA pour le stockage de surface des déchets A). La mesure du coefficient de diffusion du tritium permet d'évaluer la capacité d'un matériau à confiner les radionucléides.

Electricité de France (EDF) propose un conteneur plus « conventionnel » au point de vue du matériau, en ce sens que la ductilité est assurée par des barres d'armature classiques et le confinement par une peau métallique doublée d'un isolant en polystyrène. L'accent a donc été mis sur la conception d'une structure adaptée au stockage de déchets solides ou liquides plutôt que sur l'optimisation des propriétés du béton. On retrouvera la description des différents conteneurs EDF et SOGEFIBRE par BRUHL (1995) dans le catalogue P.M.D.S de l'Institut de Protection et de Sécurité Nucléaire (IPSN).

Avec l'avènement des BUHP, les chercheurs se penchent maintenant sur le développement de bétons durables et confinants qui pourraient assurer à eux seuls le confinement des déchets sans recourir à leur cimentation (principe de la double enveloppe). COCHET et CARIOU (1992) présentent les résultats de leurs recherches sur la mise au point d'un microbéton fibré semblable au BPR du point de vue de la composition. Sa résistance atteint 95 à 150 MPa en compression et 11,0 à 17,4 MPa en traction. Dans leur démarche, les auteurs ont également réfléchi au problème du bouchon et suggèrent l'utilisation d'un mortier expansif qui supprimerait toute démarcation entre le conteneur et le bouchon, transformant ainsi le tout en un monolithe très résistant. Le ciment expansif ou à retrait compensé fait l'objet de la norme ASTM C845. Il permet de compenser les effets de la diminution de volume d'un mortier ou d'un béton dus au retrait (contraction LE CHATELIER).

En résumé :

L'utilisation de superplastifiants pour défloculer les grains de ciment, l'optimisation du squelette granulaire pour augmenter la compacité ainsi que l'élaboration de nouveaux processus de fabrication pour améliorer les propriétés de la matrice cimentaire ont conduit à la mise au point de nouveaux matériaux très performants, les BUHP. L'adjonction de fibres leur a conféré la ductilité nécessaire.

Les BPR sont des BUHP qui se caractérisent par leur fort dosage en fumée de silice et le traitement thermique qui leur est appliqué après démoulage afin d'activer les réactions d'hydratation et de pouzzolanité. La DRX quantitative et la RMN du ^{29}Si ont permis de suivre l'évolution des phases cristallines et amorphes en fonction de divers traitements thermiques. Il a été ainsi montré que l'activité pouzzolanique augmente avec la température et que de la xonotlite pouvait se former à 250 °C. La porosimétrie au mercure a montré que la porosité est majoritairement composée de pores de diamètre inférieur à une valeur seuil comprise entre 0,008 et 0,07 μm . La technique BET a précisé qu'une forte population de pores est centrée à 2,6 nm de diamètre. Enfin, une étude comparative

portant sur les principaux cas de pathologie des bétons a mis en évidence les aptitudes prometteuses des BPR concernant la durabilité.

L'avènement des BUHP a conduit les chercheurs à envisager d'autres solutions pour l'entreposage et le stockage des déchets, malgré le comportement satisfaisant des conteneurs utilisés actuellement. En effet, le confinement est assuré à l'heure actuelle par une double enveloppe constituée par le conteneur lui-même et la matrice d'enrobage des déchets. On espère que les BUHP permettront de concevoir de nouveaux conteneurs qui assureront à eux seuls le rôle de barrière de confinement. C'est dans cet esprit que s'inscrivent nos travaux.

4. LA LIXIVIATION

4.1 Généralités

Dans l'industrie nucléaire, la lixiviation constitue généralement la principale agression potentielle pour les conteneurs. En chimie, « *la lixiviation désigne une technique de lessivage de produits solides par un solvant approprié, de façon à en extraire les parties solubles.* » [MARGUERAT, 1995] On fait souvent référence au comportement d'un polluant enrobé dans une matrice cimentaire. On s'intéresse alors à la cinétique de relâchement de ce polluant dans l'environnement. Dans notre cas, la lixiviation est vue comme un agent agressif pour le béton. En effet, l'eau pure constitue un puissant solvant pour le matériau en lui-même.

VERNET (1992) explique comment la lixiviation par de l'eau pure peut affecter la pérennité des structures en béton. Les hydrates basiques du béton (pH 12-13) jouent un rôle efficace de régulation du pH par effet tampon. « *On appelle effet tampon l'amortissement des variations de pH par un mélange d'acide faible et de son sel de base forte, lorsqu'on y ajoute un acide ou une base. Son mécanisme est lié à la présence en solution d'une quantité importante de molécules d'acide non dissociées HA et d'anions A⁻. L'élévation de pH en cas d'ajout de base forte est alors freinée par la réaction d'équilibre :*



De même, l'abaissement de pH en cas d'ajout d'ions H⁺ (acide fort) est freiné par la réaction :



Par contre, un lessivage prolongé élimine les produits des réactions acide-base au fur et à mesure de leur formation, détruisant ainsi le mécanisme régulateur du pH. La Figure 4-1 schématise les conséquences de la diminution du pH sur la solubilité des hydrates.

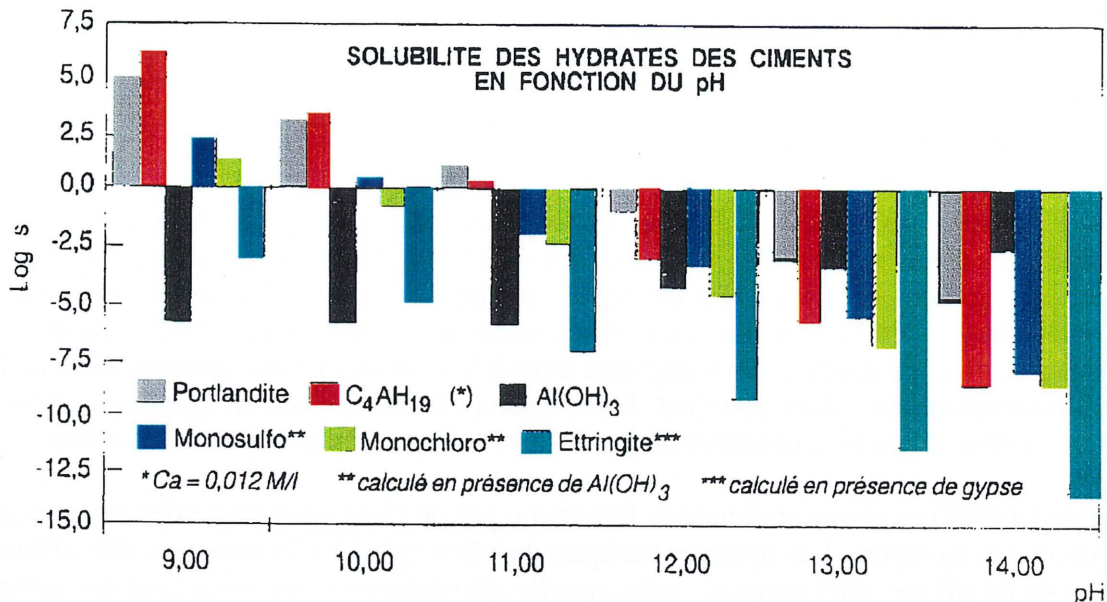


Figure 4-1 : Echelle de solubilité de quelques hydrates en fonction du pH, en milieu calcique (d'après VERNET, 1992).

Il est facile de voir qu'à $pH < 9$, les hydrates ne sont plus stables et se dissoudront sous l'effet de la lixiviation.

4.2 La lixiviation simple

Ce que nous qualifions de « lixiviation simple » fait référence à un essai de lessivage dont le solvant est une eau déminéralisée à $pH < 12$ (domaine d'instabilité des hydrates). L'action des ions agressifs pour le béton tels que les sulfates et les chlorures n'entre pas dans cette catégorie. De même, ces essais se déroulent à l'abri du CO_2 , empêchant ainsi la carbonatation du béton. Il s'agit donc d'une agression très sévère : d'une part le pH choisi favorise la dissolution des hydrates, et d'autre part la formation du front de carbonatation est empêchée. Ce dernier constitue une barrière diffusionnelle protectrice en limitant la pénétration des agents extérieurs.

REVERTEGAT et coll. (1992) ont étudié l'influence du pH sur la durabilité d'une pâte de ciment CPA ($E/C=0,37$) et d'une pâte CLC ($E/C=0,39$). A $pH 13$, aucun changement n'est observé. Par contre, après une lixiviation de 3 ans à $pH 11,5$, la pâte CPA a perdu 34 % de son calcium initial et la pâte CLC 11%. Le ciment CLC contient moins de calcium que le CPA. A $pH 4,6$, la dégradation est intense : les échantillons ont perdu les trois quarts de leur calcium initial. En l'absence de carbonatation, le ciment aux laitiers et cendres volantes présente de meilleurs résultats que le ciment ordinaire. La dégradation se caractérise par un cœur sain, une zone de dissolution de la portlandite et une autre zone où la décalcification progressive des C-S-H s'ajoute à la dissolution de la portlandite (Figure 4-2). La lixiviation du calcium suit une loi en racine carrée du temps (\sqrt{t}). C'est le cas typique d'un régime contrôlé par la diffusion : la vitesse des réactions chimiques de dissolution/précipitation est plus rapide que la cinétique de diffusion. L'équilibre local est donc respecté. La perte de calcium se traduit par une ouverture de la porosité. Le pourcentage de décalcification dépend majoritairement du gradient de pH.

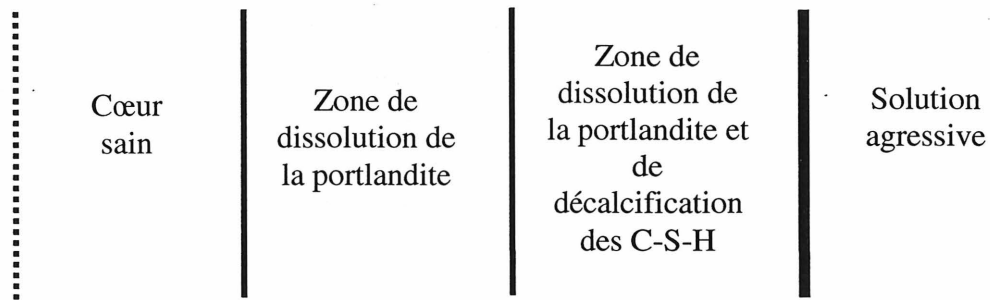


Figure 4-2 : Représentation de la dégradation d'une pâte de ciment CPA (d'après REVERTEGAT et coll., 1992).

ADENOT (1992) a étudié une pâte de ciment CPA ($E/C=0,40$) qui confirme ces résultats. Cependant, des observations en microscopie optique et au MEB lui permettent de diviser le matériau après lixiviation en cinq zones (Figure 4-3). L'épaisseur de ces zones est mesurée au pied à coulisse. La minéralogie est déterminée par diffraction des rayons X.

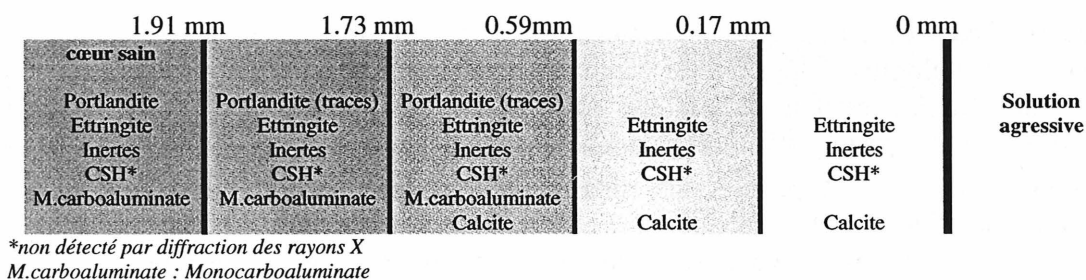


Figure 4-3 : Zonation obtenue sur une pâte de ciment Portland dégradée à pH 11,5 pendant 8,5 mois (d'après ADENOT et coll., 1997).

La présence de calcite et de monocarboaluminates est parfois observée en dépit des mesures prises pour empêcher la carbonatation (bouillonnement d'azote). Ces phases résultent probablement d'une pollution survenue lors de l'analyse des échantillons, ou encore du filler calcaire contenu dans le ciment anhydre. On remarque que le monocarboaluminate se forme aux dépens du monosulfoaluminate. Enfin, ADENOT (1992) note la présence d'un gel de silice et d'alumine à la surface des échantillons dégradés.

FAUCON (1997) a complété l'étude d'ADENOT en s'intéressant plus spécifiquement à la composition de la couche superficielle. Il montre que la mise en contact d'une pâte de ciment avec une solution déminéralisée entraîne la formation d'un gradient décroissant de concentration en calcium entre le cœur et la surface de l'éprouvette. Ce gradient dans la solution interstitielle provoque la dissolution des C-S-H de fort rapport C/S et la reprécipitation de C-S-H de plus faible C/S. Au fur et à mesure que le rapport C/S diminue, les C-S-H évoluent vers une structure de type tobermorite aux chaînes de tétraèdres allongées. Celles-ci favorisent les substitutions cationiques avec le fer et l'aluminium (Figure 4-4).

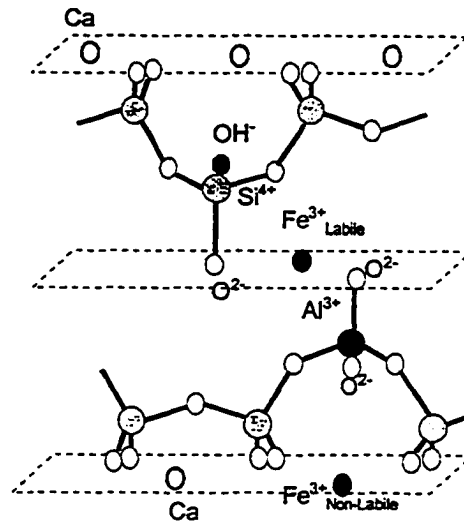


Figure 4-4 : Cations dans les C-S-H de la couche superficielle (d'après FAUCON, 1997).

Selon FAUCON, la couche superficielle est donc composée de C-S-H et non d'un gel de silice et d'alumine. Ces C-S-H contiennent de nombreuses substitutions cationiques. Son travail démontre également le fait qu'au contact de la solution agressive, les C-S-H peuvent se trouver hors équilibre thermodynamique et se dissoudre. Le régime contrôlé par la diffusion (en \sqrt{t}) cède alors la place à une cinétique de lixiviation linéaire et on assiste à un recul de l'interface liquide-solide, phénomène non envisagé par Adenot. Les substitutions cationiques dans les C-S-H diminuent la solubilité de la couche superficielle et retardent l'apparition du régime linéaire. Ainsi, le recul de l'interface débute après seulement quelques jours pour une pâte de C_3S au lieu de plusieurs dizaines d'années pour une pâte CPA, uniquement à cause des minéralogies différentes des deux couches superficielles. **Il est donc important de ne pas considérer uniquement le calcium lorsqu'on veut évaluer le comportement à très long terme d'une matrice cimentaire.**

4.3 Essais accélérés

Bien qu'étant très sévère, l'essai de lixiviation simple ne permet pas d'atteindre des épaisseurs dégradées significatives (quelques millimètres par an) lorsqu'on s'intéresse aux conséquences de la dégradation chimique sur les propriétés mécaniques du matériau. De plus, il nécessite des temps d'expérimentation très longs. On a donc cherché à mettre au point des essais « accélérés » qui reproduiraient les phénomènes physico-chimiques de la lixiviation simple.

4.3.1 Essai sous champ électrique

GERARD (1996), en collaboration avec le Département de génie civil de l'Université Laval et EDF, a mis au point un essai de dégradation accélérée par un champ électrique, l'essai LIFT (Leaching Induced by Forced Transport). Sa démarche a consisté à modifier les cellules initialement conçues pour étudier la diffusion accélérée des ions chlore selon la norme ASTM C1202 (Figure 4-5). Un disque de béton est placé entre deux cuves remplies d'un

électrolyte. Une cathode (borne négative) et une anode (borne positive) sont plongées dans les cuves et alimentées par un générateur de tension.

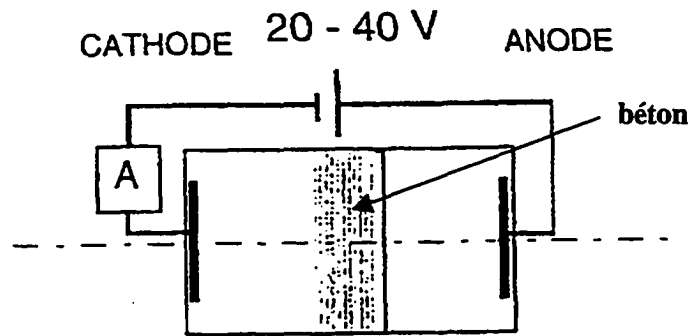


Figure 4-5 : Schéma de l'essai LIFT (d'après GERARD 1996).

Une campagne d'essais de caractérisation de la microstructure a ensuite été menée afin de comparer les résultats à ceux obtenus par ADENOT (1992). Des observations visuelles et en microscopie à balayage ainsi que des mesures à la microsonde électronique ont mis en lumière les points suivants :

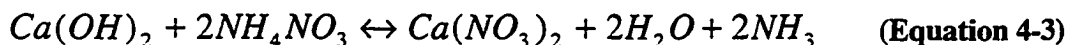
- l'application d'un champ électrique est un moyen efficace pour dégrader rapidement une matrice cimentaire (4 mm en trois semaines) ;
- il y a une dégradation plus importante du côté de la cathode que de l'anode ;
- dans les zones très dégradées, le rapport C/S est inférieur à 1 ;
- on retrouve l'existence d'une zonation de la couche dégradée semblable à celle décrite par Adenot ;
- des fissures parallèles et perpendiculaires à la direction de dégradation ont été observées.

En se basant uniquement sur l'épaisseur de la couche dégradée, GERARD a calculé un facteur d'accélération de 52 par rapport à l'essai de lixiviation simple d'ADENOT. Pour la suite de son étude, il a choisi le calcium comme variable représentative de l'état de dégradation chimique du matériau.

4.3.2 Essai au nitrate d'ammonium

CARDE (1996) a cherché un mécanisme de dégradation qui cause rapidement la dissolution totale de la portlandite et la décalcification progressive des C-S-H sans occasionner la formation de produits expansifs. Son choix s'est porté sur un traitement par l'action nocive du nitrate d'ammonium (NH_4NO_3).

Les sels d'ammonium des acides forts se comportent comme des acides vis-à-vis des hydrates calciques comme la portlandite [VERNET, 1992]. Dans un premier temps, le nitrate d'ammonium complexe le calcium de la portlandite par la réaction chimique suivante :



La formation d'ammoniaque tend à réduire légèrement le pH et empêche la solution d'atteindre son état d'équilibre. Dans un deuxième temps, on assiste à la précipitation d'un

nitroaluminate de calcium de formule empirique $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Ce composé expansif se forme par réaction du nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) avec les aluminates hydratés de la pâte de ciment. Par contre, le nitroaluminate de calcium n'est stable qu'en milieu fortement basique et se décompose au fur et à mesure de la lixiviation de la portlandite. Si on conserve le béton dans un environnement très humide, on peut donc éviter la formation de ce composé gênant et la décalcification progressive de la pâte reste le seul phénomène altérant.

CARDE et coll. (1997) ont montré par des mesures en DRX, MEB et microsonde électronique que la dégradation au nitrate d'ammonium entraîne les mêmes modifications majeures que la lixiviation simple, c'est-à-dire une dissolution totale de la portlandite et une décalcification similaire des C-S-H. En terme d'épaisseur, les cinétiques de dégradation de ces deux traitements suivent une loi en \sqrt{t} . En se basant sur l'épaisseur de la couche dégradée, le facteur d'accélération de la dégradation par NH_4NO_3 est de 100. Toutefois, la lixiviation simple provoque la disparition de l'ettringite dans la couche superficielle, ce qui n'est pas le cas du nitrate d'ammonium.

En résumé :

La lixiviation simple consiste à plonger un échantillon dans de l'eau déminéralisée maintenue à un pH inférieur au domaine de stabilité des hydrates. Il se forme alors un gradient décroissant de concentration en calcium entre le cœur et la surface de l'éprouvette. Tant que les C-S-H sont à l'équilibre thermodynamique, la cinétique de dégradation est contrôlée par la diffusion des ions du béton vers la solution agressive (loi en \sqrt{t}). Cela se traduit par une zonation de la couche attaquée. Etant donné la durée des essais de lixiviation, des chercheurs ont tenté de mettre au point des essais accélérés qui reproduiraient les mêmes phénomènes agressifs que la lixiviation simple, mais en des temps d'expérimentation beaucoup plus courts. Du point de vue du calcium, l'utilisation d'un champ électrique ou de nitrate d'ammonium conduit aux mêmes observations que la lixiviation simple, c'est-à-dire la dissolution totale de la portlandite et la décalcification progressive des C-S-H. Cependant, FAUCON (1997) a montré l'importance de considérer les autres éléments tels que le fer et l'aluminium lorsqu'on veut évaluer le comportement à très long terme d'une matrice cimentaire. Nous nous intéresserons donc à tous les éléments constituant le BPR dans cette étude.

5. MODELISATION

5.1 Introduction

Le développement des moyens informatiques a rendu possible la résolution d'algorithmes de calcul compliqués et l'élaboration de programmes de plus en plus puissants. Dès lors, on a cherché à modéliser le comportement du béton. D'une part, on a créé des modèles pour remplacer les essais en laboratoire qui sont très coûteux. D'autre part, la modélisation a permis de dépasser les limites de l'expérimentation et de prédire l'évolution à très long terme du béton dans une situation donnée. De plus, ces dernières années, les numériciens se sont efforcés de rendre leurs modèles accessibles au plus grand nombre, notamment en les concevant de sorte qu'ils puissent être exécutés à partir d'une station de travail classique voire d'un micro ordinateur. Les ingénieurs disposent donc maintenant d'outils informatiques pour les seconder dans la conception de structures en béton.

Dans les sections précédentes, nous avons présenté les BUHP et les essais de lixiviation. Nous allons maintenant voir comment il est possible de modéliser l'hydratation d'une pâte de ciment à l'aide du modèle d'hydratation de BENTZ et GARBOCZI et comment, à partir des lois de Fick notamment, on peut prédire le comportement à long terme d'un béton soumis à la lixiviation.

5.2 Modèle d'hydratation de BENTZ et GARBOCZI

BENTZ (1997a) présente les grandes lignes du modèle d'hydratation ainsi que les expériences mises en œuvre pour le valider. L'annexe A explique comment se procurer les codes de calcul nécessaires. Le modèle simule l'hydratation du ciment et le développement de la microstructure en **trois dimensions**. La représentation tridimensionnelle est nécessaire pour évaluer correctement les propriétés physiques du matériau, notamment la percolation. Ce modèle sera utilisé pour compléter les résultats expérimentaux en permettant l'acquisition de certains paramètres manquants, en particulier le degré d'hydratation des différentes phases du ciment et de la fumée de silice. La Figure 5-1 résume la démarche suivie pour l'élaboration et la validation du modèle.

-

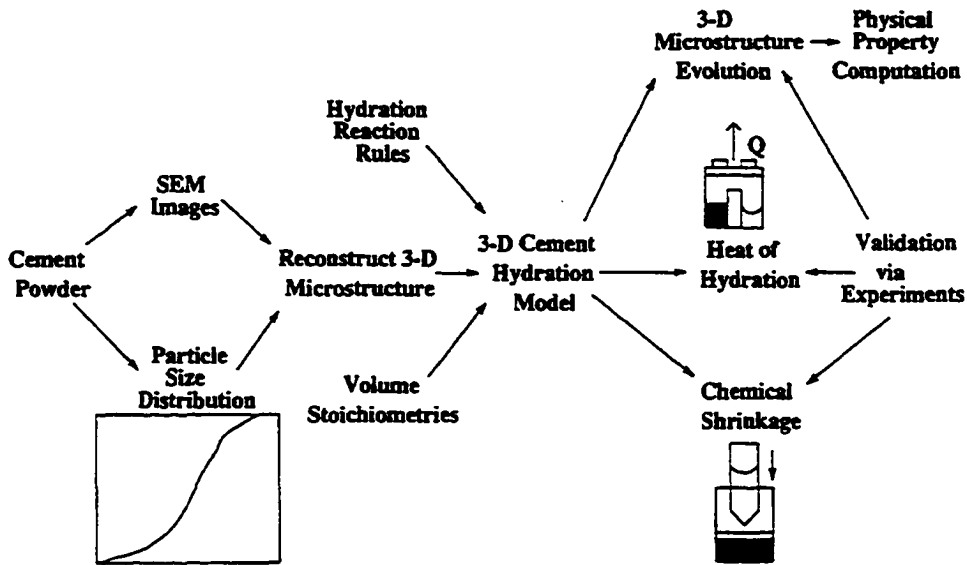


Figure 5-1 : Démarche suivie pour l'élaboration et la validation du modèle (d'après BENTZ, 1997a).

La première étape consiste à caractériser le ciment en déterminant sa courbe granulométrique et la répartition des différentes phases (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , gypse). La détermination des phases du ciment se fait au MEB par une combinaison d'analyses en électrons rétrodiffusés et en spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS). La connaissance de la courbe granulométrique permet de distribuer un ensemble de sphères dans le volume de calcul ($100 \times 100 \times 100$ pixels). Un certain pourcentage de ces sphères correspond à des particules monophasiques de gypse tandis que le reste est constitué par les grains polyphasiques de ciment pour lesquels les fractions volumiques de chaque phase sont respectées. Trois codes de calcul permettent d'optimiser les fractions volumiques et l'aire des interfaces entre chaque phase telles que déterminées au MEB. A la fin de cette étape, on a donc la reconstruction de la microstructure avant hydratation.

La seconde étape est l'hydratation. Le modèle utilise la technique des automates cellulaires pour simuler les réactions chimiques des diverses phases lors du processus d'hydratation. REMOND (1998) explique bien les différents stades qui se déroulent au cours d'un cycle (Figure 5-2) :

- Digitalisation des grains de ciment afin d'identifier les pixels « solubles », c'est-à-dire ceux en contacts avec des pixels représentant l'eau ;
- Dissolution aléatoire des pixels « solubles » ;
- Diffusion aléatoire de ces pixels dans le réseau poreux ;
- Formation d'hydrates à partir des collisions entre pixels en respectant les coefficients stoechiométriques volumiques des réactions d'hydratation.

La Figure 5-3 illustre le principe de formation des hydrates à partir des collisions entre pixels.

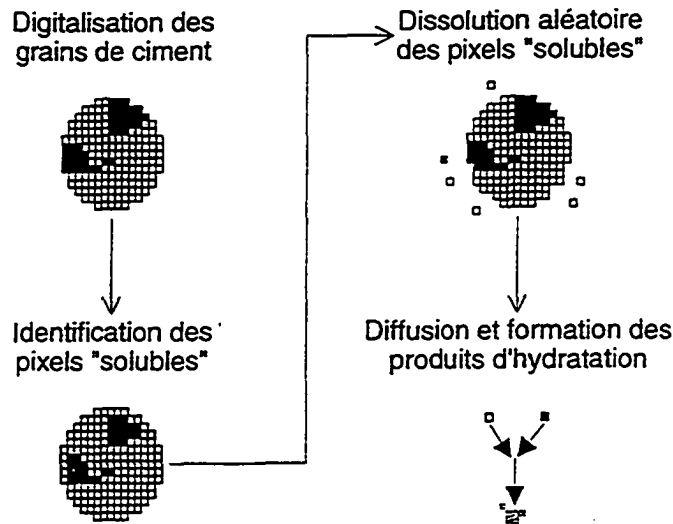


Figure 5-2 : Principe des automates cellulaires pour un grain de ciment (d'après REMOND, 1998).

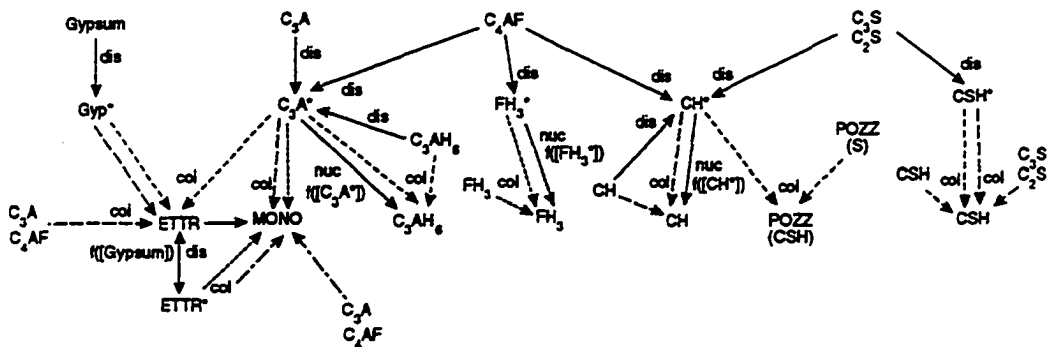


Figure 5-3 : Principe de formation des hydrates à partir des collisions entre pixels. Les flèches désignent la collision entre deux espèces pour former un produit d'hydratation.

$f([X])$ signifie que la probabilité de nucléation ou de dissolution est fonction de la concentration ou du volume de la phase X. L'astérisque (*) indique les espèces diffusantes. ETTR est l'ettringite, MONO est le monosulfoaluminate, pozz désigne ce qui est pouzzolanique (ex : fumée de silice), Gyp est le gypse, col est une collision, nuc une nucléation et dis une dissolution. (d'après BENTZ, 1997a).

Il est possible de suivre l'évolution des propriétés physiques de la microstructure au cours de l'hydratation. Par exemple, on peut déterminer à quel moment le réseau poreux cesse d'être connecté.

Une fois que la microstructure est construite, on peut alors calculer les différentes propriétés de la pâte durcie : degré d'hydratation, chaleur dégagée, retrait, diffusivité, etc. BENTZ (1997a) présente la démarche de validation du modèle à partir de résultats expérimentaux.

5.3 Modélisation de la lixiviation

ADENOT (1992) a développé un modèle de lixiviation reposant sur la notion d'équilibre local, DIFFUZON. Dans un milieu, trois états sont possibles. Premièrement, si la concentration des ions dissous est en équilibre avec les phases solides présentes, le milieu est stable. Deuxièmement, si la solution est sous-saturée par rapport à l'équilibre, il y aura dissolution du solide. Enfin, si au contraire la solution est sur-saturée (par exemple en calcium), on observera la précipitation d'une ou plusieurs phases solides (par exemple la portlandite). Lors de la lixiviation, les ions de la solution interstitielle du béton diffusent vers l'eau déminéralisée, modifiant ainsi les équilibres chimiques au sein du matériau. Il y aura donc précipitation ou dissolution de phases localement afin de rétablir l'équilibre. Ce phénomène se traduit par une succession de zones à minéralogie constante séparées par des fronts de lixiviation. C'est ce qu'Adenot a observé expérimentalement (Figure 4-3). La Figure 5-4 représente la zonation de la pâte de ciment attaquée utilisée pour la modélisation.

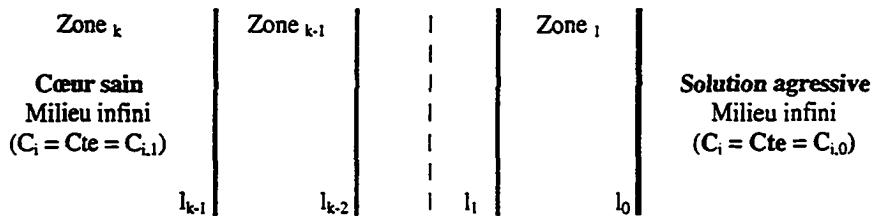


Figure 5-4 : Représentation de la zonation unidirectionnelle d'une section de pâte de ciment dégradée : plusieurs zones à minéralogie constante séparées par des fronts de lixiviation mobiles (d'après ADENOT et coll., 1997).

Selon la loi de Fick sur le transport des ions par diffusion, le bilan de matière sur un volume élémentaire représentatif (VER) de la zone j est donnée par :

$$\frac{\partial C_{i,j}}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_{i,j}}{\partial x^2} - \frac{1}{\phi_j} \frac{\partial S_{i,j}}{\partial t} \quad (\text{Equation 5-1})$$

- | | |
|--|--|
| $C_{i,j}$: concentration en phase liquide de l'espèce i dans la zone j (en mol/l de solution), | t : temps (s) |
| $S_{i,j}$: concentration en phase solide de l'espèce i dans la zone j (en mol/l de solide + solution) | D_j : coefficient de diffusion dans la zone j (en m^2/s), |
| ϕ_j : porosité de la zone j | x : distance à partir de la surface (m) |

L'équation 5-1 doit être résolue simultanément pour n espèces diffusantes i avec les équations des équilibres chimiques des différentes phases solides présentes en chaque point de chaque zone j de minéralogie constante (hypothèse de l'équilibre local).

$$(S_{ij}^- - S_{ij+1}^+) \frac{dl_j}{dt} = \phi_{sj} D_{ij} \frac{\partial C_{ij}^-}{\partial x} - \phi_{s,j+1} D_{i,j+1} \frac{\partial C_{i,j+1}^+}{\partial x} \quad (\text{Equation 5-2})$$

C_{ij}^- et S_{ij}^- : concentration en phases liquide et solide de l'espèce i à gauche du front j ,
 ϕ_{sj} et $\phi_{s,j+1}$: porosités surfaciques dans les zones,
 $C_{i,j+1}^+$ et $S_{i,j+1}^+$: concentration en phases liquide et solide de l'espèce i à droite du front j ,
 l_j : position du front j au temps t .

Le système d'équations peut être décrit mathématiquement par les conditions suivantes :

- Condition aux limites ($x=0$) : $C_i = C_{i,0}$ pour tout temps t
- Condition initiale ($t=0$) : $C_i = C_{i,1}$ pour $x > 0$

Variables d'entrée

D'une part, il faut entrer dans le modèle les variables correspondant aux conditions expérimentales :

- caractéristiques de la pâte de ciment inattaquée (composition minéralogique et chimique) ;
- concentrations de la solution agressive.

D'autre part, il faut entrer les variables correspondant aux paramètres nécessaires à la résolution du modèle :

- constantes d'équilibre des différentes phases solides pouvant être présentes dans une pâte de ciment ;
- fonctions permettant de calculer la porosité et le coefficient de diffusion en chaque point de la zone dégradée.

Variables de sortie

DIFFUZON prédit les points suivants :

- assemblage minéral ;
- coefficient de diffusion et porosité dans chaque zone ;
- profils de concentration en phase liquide et solide ;
- épaisseur dégradée en un temps donné

La résolution des équations de Fick en milieu semi-infini et la loi de comportement en \sqrt{t} supposent qu'il n'y ait pas de recul de l'interface liquide-solide. Or FAUCON (1997) a montré que ce phénomène est possible si l'équilibre thermodynamique des C-S-H n'est plus respecté (cas d'une pâte de C_3S pure par exemple). Il suggère donc de compléter le modèle d'ADENOT de la façon présentée sur la Figure 5-5.

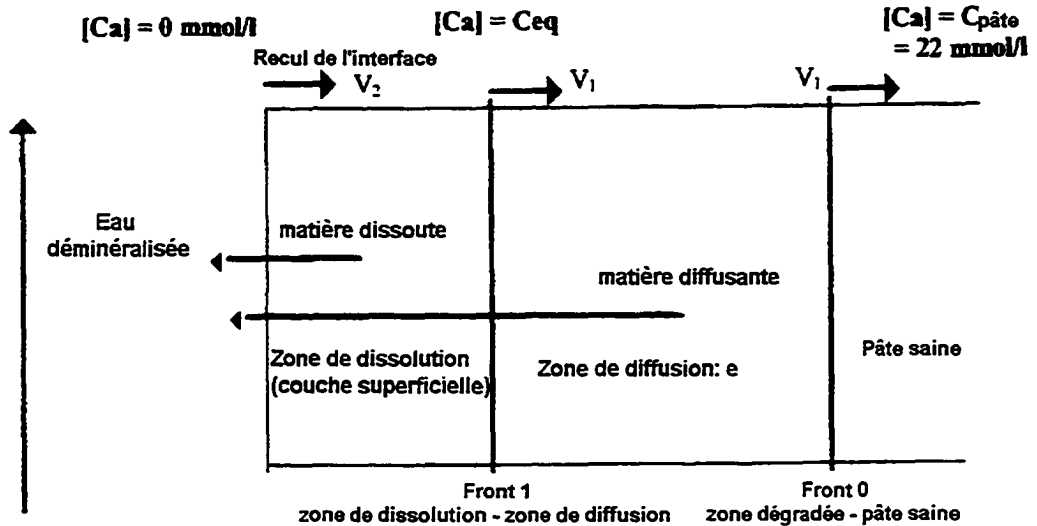


Figure 5-5 : Mécanisme d'altération dans une pâte de ciment (d'après FAUCON, 1997).

V_1 est la vitesse de dégradation par la diffusion :

$$V_1 = \frac{D_{app}}{2\sqrt{t}}$$

où D_{app} est un coefficient homogène à un coefficient de diffusion.

V_2 est la vitesse de recul de l'interface qui est soit constante, soit croissante en fonction du temps.

En résumé :

BENTZ et GARBOCZI ont mis au point un modèle d'hydratation du ciment basé sur la technique des automates cellulaires. Il permet de suivre l'évolution de la microstructure au cours du processus d'hydratation et de calculer les propriétés de la pâte de ciment durcie : degré d'hydratation, dégagement de chaleur, retrait, diffusivité, etc.

ADENOT a développé un modèle de simulation de la lixiviation utilisant l'hypothèse de l'équilibre local. L'application des lois de Fick à une dégradation unidirectionnelle dans un milieu semi-infini permet de prédire la composition chimique et minéralogique des différentes zones composant la couche attaquée de la pâte de ciment de même que l'épaisseur dégradée en un temps donné. Cependant, son modèle n'admet pas de recul de l'interface liquide-solide. Selon FAUCON, ce recul est possible si les C-S-H de la couche superficielle se trouvent hors équilibre thermodynamique. Celui-ci propose donc une version modifiée du modèle d'ADENOT tenant compte de cette possibilité.

Le modèle de BENTZ et GARBOCZI a été retenu pour cette étude car il permettra de compléter l'étude expérimentale, notamment en détaillant l'avancement des réactions chimiques au cours de l'hydratation. Pour simuler la lixiviation, le modèle d'ADENOT a été choisi. Compte tenu des conditions expérimentales (eau déminéralisée) et de la période d'agression considérée, il est probable que les C-S-H du BPR demeureront à l'équilibre

thermodynamique. En effet, selon ADENOT et FAUCON (1998), les nombreux éléments constitutifs du ciment Portland industriel (en particulier le fer et l'aluminium) contribuent à la formation d'une couche en surface du matériau qui est stable à pH proche de la neutralité.

6. CONCLUSION

Notre objectif de prédiction de la durabilité à très long terme des BPR nous a conduit à nous intéresser en premier lieu à la physico-chimie des bétons, en particulier la composition de la pâte hydratée et le rôle des fumées de silice. Ces bases permettent de mieux comprendre les avancées technologiques qui ont mené à la création des bétons à ultra hautes performances et de mettre en lumière leurs spécificités.

Les études d'ADENOT (1992) ont montré que la lixiviation d'une pâte de ciment hydraté se traduit par une division du matériau en plusieurs zones de minéralogie constante séparées par des fronts de lixiviation. FAUCON (1997) a souligné l'influence importante du fer et de l'aluminium sur la durabilité. Les BPR se caractérisent par une très faible porosité, un fort dosage en fumée de silice, une très grande quantité de composés anhydres résiduels et l'activation des réactions d'hydratation et de pouzzolanité par l'application d'un traitement thermique après le démoulage, autant d'éléments qui les distinguent des matériaux étudiés dans les précédentes recherches. Comment ces signes distinctifs influenceront-ils le comportement à très long terme du matériau dans un environnement agressif ?

La complexité des BUHP ainsi que les longues durées de service envisagées font que l'atteinte de notre objectif passe par la modélisation. Le modèle d'hydratation développé par BENTZ et GARBOCZI apparaît intéressant pour affiner la compréhension des propriétés microstructurales et de transport des BPR. Le modèle d'ADENOT basé sur l'équilibre chimique local et les transferts par diffusion semble approprié à la prédiction de la durabilité des matériaux cimentaires. Il devra cependant être adapté au cas des BUHP.

CHAPITRE 2

PRESENTATION DU PROJET DE RECHERCHE

1. INTRODUCTION

La revue de la littérature a permis de mieux connaître les BUHP et les BPR en particulier, notamment du point de vue de la microstructure et de la durabilité. Les excellentes propriétés de ces matériaux en font a priori des candidats de choix pour l'entreposage et le stockage des déchets.

Dans un premier temps, il convient de définir une formulation de BPR qui soit adaptée aux exigences de l'application nucléaire : porosité et transport par diffusion les plus faibles possibles.

Par ailleurs, l'utilisation du modèle prédictif d'ADENOT apparaît appropriée pour évaluer la durabilité à très long terme du BPR mis au point. Notre méthodologie de travail consiste donc à rassembler les éléments qui seraient nécessaires à cette modélisation, à savoir :

- chimie et minéralogie du noyau sain ;
- volume molaire des minéraux ;
- constantes d'équilibre des phases solides ;
- relation diffusion / porosité.

Cette démarche devrait permettre de mieux comprendre les équilibres chimiques qui régissent les BUHP et de caractériser les changements microstructuraux qui se produisent à l'intérieur du matériau durant le processus de lixiviation.

2. ETUDES PRELIMINAIRES : DIFFUSION DU TRITIUM DANS LES BPR

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les BPR forment une famille de matériaux. Plusieurs variantes sont possibles selon les caractéristiques que l'on souhaite obtenir. Avant de lancer une étude approfondie sur le comportement à long terme des BPR, des études préliminaires ont été réalisées afin d'optimiser la formulation et de l'adapter aux besoins spécifiques de l'industrie nucléaire.

La plupart du temps, on utilise la résistance en compression pour juger les performances d'un béton. Dans notre cas, celle-ci joue un rôle secondaire. D'un point de vue mécanique, la ductilité est beaucoup plus importante. En effet, les conteneurs ne seront pas soumis à de fortes sollicitations mécaniques en service, par contre ils doivent conserver leur pouvoir de confinement en cas de chute accidentelle. SERCOMBE (1997) a étudié cet aspect dans sa thèse. Il a mis au point un modèle qui permet de déterminer le BPR le plus adéquat vis-à-vis de la résistance au choc du conteneur. En prédisant la hauteur de chute « critique », la direction et l'ordre de grandeur des fissures au niveau de la zone d'impact de même que le mode de ruine de la structure, son modèle fournit les outils nécessaires pour optimiser la géométrie des conteneurs.

Concernant l'étude du comportement à long terme des BPR en lixiviation, ce sont les propriétés de transfert qui priment. Nous nous sommes donc basés sur la porosité et la diffusion pour choisir le BPR qui fera l'objet de cette étude.

Dans un premier temps, la diffusion du tritium a été étudiée sur deux formulations différentes :

- avec quartz broyé et fibres, $E/C=0,22$ (a);
- sans quartz broyé ni fibre, $E/C=0,15$ (b, c, d).

La première formulation a été comprimée pendant la prise et traitée à 400°C après le démoulage. Sa résistance en compression est de 500 MPa. Pour la deuxième formulation, trois modes de traitement ont été étudiés :

- b) compression pendant la prise et cure à 90°C ($f_c=300$ MPa);
- c) sans compression, cure à 200°C ($f_c=300$ MPa);
- d) sans compression, cure à 90°C ($f_c=200$ MPa).

L'annexe B explique comment se calcule le coefficient de diffusion du tritium à partir des lois de Fick (théorie de la diffusion dans un milieu poreux). Le Tableau 2-1 résume les résultats obtenus. La concentration en tritium dans le compartiment amont était de 0,02 MBq/ml. L'épaisseur des plaquettes testées variait de 4 à 5 mm.

Tableau 2-1 : Résultats de la première campagne d'essais.

BPR	Coefficient de diffusion (D_e , m^2/s)	Délai d'obtention du régime permanent	Résistance en compression (MPa)	Commentaires
a	$9,8 \times 10^{-14} *$	~800 jours	500	microfissuration
b	$7,9 \times 10^{-15} **$	~1600 jours	300	
c	$6,6 \times 10^{-13} ***$	~600 jours	300	microfissuration
d	$1,7 \times 10^{-15} *$	~1300 jours	200	

* Moyenne de deux essais

**Moyenne de trois essais

***Moyenne de quatre essais

Les BPR de la série (a) donnent des résultats très moyens alors qu'ils possèdent la résistance en compression la plus élevée. Il apparaît donc plus réaliste de considérer la diffusion plutôt que la résistance en compression. A l'issue de cette campagne d'essais, la cure à 90°C apporte les meilleurs résultats. Aux températures plus élevées, il y a risque de microfissures. Bien que moins optimaux, les BPR a, b et c ($1,7 \times 10^{-15} m^2/s < D_e < 9,8 \times 10^{-14} m^2/s$) ont des propriétés supérieures à celle d'une pâte de ciment avec fumée de silice de rapport Eau/Liant=0,27 ($D_e=1,6 \times 10^{-13} m^2/s$) [DELAGRAVE et coll. (1998)] ou d'un mortier de Eau/Ciment=0,40 ($1,7 \times 10^{-12} m^2/s$) [BOURDETTE (1994)].

BOURDETTE (1994) a étudié une série de BPR réalisés avec des composants différents (ciment, fumée de silice, superplastifiant, ...) :

- Formule 1 avec quartz broyé et fibres, E/C=0,22 (1) ;
- Formule 2 avec quartz broyé et fibres, E/C=0,24 (2) ;
- Formule 1, mais sans fibre, E/C=0,20 (3) ;
- Formule 1, mais sans quartz, E/C=0,18 (4).

Dans tous les cas, les corps d'épreuve ont été traités thermiquement à 90°C pendant six heures. Les premiers BPR testés étaient des BPR « expérimentaux » mis au point sans souci de coût de fabrication ou de faisabilité industrielle. On voulait seulement mieux connaître l'influence de la cure sur la diffusion. Cette seconde série a été réalisée en utilisant des matériaux et des procédés de fabrication moins coûteux : quartz broyé plus grossier, superplastifiant moins performant, traitement thermique plus court, pas de compression pendant la prise, ... De plus, la production à grande échelle de l'une ou l'autre de ces formulations est possible. Il s'agit donc de BPR plus « réalistes ». Le Tableau 2-2 résume les résultats obtenus. La concentration en tritium dans le compartiment amont était de 0,025 MBq/ml. L'épaisseur des plaquettes testées variait de 5 à 6 mm.

Tableau 2-2 : Résultats de la seconde campagne d'essais menée par Bourdette.

BPR	Coefficient de diffusion (D_e , m^2/s)	Délai d'obtention du régime permanent
1	$3,1 \times 10^{-14} *$	~300 jours
1 bis	$4,2 \times 10^{-13} *$	~200 jours
2	$2,4 \times 10^{-14} *$	~800 jours
3	$5,0 \times 10^{-14} *$	~400 jours

* Moyenne de trois essais

Le meilleur de ces BPR donne un coefficient de diffusion trois fois plus élevé que le moins bon BPR (traité à 90°C) de la première série. Cependant, il semblerait que le passage à un matériau dit « industriel » se soit fait aux dépens des capacités de confinement. On le remarque non seulement par les valeurs du coefficient de diffusion, mais aussi par le délai d'obtention du régime permanent. En effet, un délai long signifie que le matériau est très compact et limite le transport des espèces. Avant de poursuivre l'étude, il est souhaitable de considérer d'autres formulations de BPR qui seraient réalisables industriellement et qui posséderaient de meilleures propriétés de transfert. Il semblerait que les composants initiaux (ciment, fumée de silice, superplastifiant, ...) soient plus appropriés malgré leur coût plus élevé. De même, il est préférable d'envisager des procédés de fabrication plus coûteux (traitements thermiques plus longs, compression pendant la prise, ...). Il est toutefois primordial que le BPR produit soit suffisamment maniable pour être mis en place dans des conditions industrielles. Une troisième étude préliminaire a donc été lancée [MATTE, 1995]. Les recherches ont été axées sur l'optimisation de la pâte, donc aucun des BPR étudiés ne contenait de fibre. La porosimétrie au mercure et la diffusion du tritium ont été retenus comme critères pour juger les différents matériaux vis-à-vis de leurs propriétés de confinement.

Le programme d'essais visait à quantifier l'influence des points suivants :

- compression pendant la prise ;
- rapport E/C ;
- quartz broyé ;
- traitement thermique.

Les essais de diffusion étant longs et coûteux, des analyses de porosité ont d'abord été effectuées. L'annexe B explique comment le comportement en diffusion d'un matériau est lié à sa porosité. Nous supposons donc que deux BPR présentant une même distribution de pores donneront des résultats de diffusion du tritium similaires. La diffusion sera utilisée uniquement pour valider les résultats de porosimétrie au mercure. **Un séchage à 105°C pendant 5 jours a été choisi comme mode de déshydratation des échantillons.**

Par ailleurs, une compression à 20 MPa pendant la prise n'apporte pas de gain significatif pour la porosité comprise entre 200 et 0,003 μm (le BPR étudié avait subi une cure de 7 jours en eau à 20°C suivis de 8 heures à 90°C). De plus, le remplacement d'une partie du ciment par du quartz broyé a peu de conséquences sur la porosité. Nous avons donc opté pour une formulation **non comprimée** comportant du **quartz broyé**. En effet, il semble préférable de limiter la quantité de ciment dans le BPR étant donné que nous ignorons comment se comportera le ciment anhydre lors de la lixiviation (risque de microfissures):

Concernant le traitement thermique, plusieurs cures « standard » établies par la société BOUYGUES ont été testées. L'intérêt était de voir si on pouvait remplacer un traitement thermique long par une cure accélérée (plus intéressante d'un point de vue industriel) sans changer les propriétés du matériau. Nous avons pris comme référence un traitement après le démoulage de 7 jours en eau à 20°C suivis de 4 jours en air humide à 90°C et de 2 jours en air sec à 90°C. Rappelons que le but du traitement thermique est de renforcer le matériau en activant les réactions d'hydratation et de pouzzolanité. Nous avons vu précédemment que la fumée de silice est plus active à 90°C qu'à 20°C. Le Tableau 2-3 présente les résultats obtenus pour un BPR traité selon la cure de référence et selon une cure accélérée de 24h en air humide à 90°C suivies de 24h en air sec à 90°C.

Tableau 2-3 : Comparaison entre la cure de référence et une cure accélérée.

	Porosité Hg (%)	De (m ² /s)
BPR traité selon la cure de référence	5	2,1 x 10 ⁻¹⁴ *
BPR traité selon la cure accélérée	6	1,9 x 10 ⁻¹⁴ *

* Moyenne de trois essais

Ces résultats permettent de retenir la cure accélérée comme traitement thermique préférentiel. L'ambiance humide des premières 24 heures est très importante car on apporte l'eau nécessaire aux réactions chimiques. Les dernières 24 heures en air sec servent à évacuer l'eau en excès.

Enfin, le dernier point clé était de mesurer l'influence du rapport E/C. Trois E/C ont été étudiés : 0,18 ; 0,21 ; 0,24. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-4 : Influence du rapport E/C.

	Porosité Hg (%)	De (m ² /s)
BPR E/C=0,18	6	1,1 x 10 ⁻¹⁴ *
BPR E/C=0,21	6	2,1 x 10 ⁻¹⁴ **
BPR E/C=0,24	7	2,0 x 10 ⁻¹⁴ **

* Moyenne de deux essais

** Moyenne de trois essais

Il apparaît donc qu'une augmentation du rapport E/C de 0,18 à 0,24 a une influence limitée sur la porosité Hg et la diffusion du tritium. Ce résultat est très important, car il laisse une marge de manoeuvre pour le passage du laboratoire à l'industrie. En effet, pour cette étude, les BPR ont été gâchés dans un malaxeur de 5 kg. On obtient alors une très bonne défloculation de la fumée de silice et un excellent mélange des constituants. Toutefois, la production en série nécessite l'utilisation de malaxeurs 500 fois plus gros. Le rendement de ces malaxeurs étant moins élevé, on doit souvent augmenter la quantité d'eau pour obtenir une maniabilité convenable.

En définitive, la formulation présentée dans le Tableau 2-5 est apparue la plus appropriée au vu des résultats de la troisième campagne d'essais. Le traitement thermique retenu est de 24 heures en air humide à 90°C suivies de 24 heures en air sec à 90°C.

Tableau 2-5 : Formulation retenue à l'issue de la troisième campagne d'essais.

	Proportions rapportées à la masse de ciment	Proportions en kg/m ³
Ciment	1	940
Fumée de silice	0,23	215
Quartz Broyé	0,39	365
Sable fin	0,72	675
Superplastifiant	1,8% (extrait sec)	56
Eau	0,18	169

Cependant, il restait encore à étudier certains paramètres :

- présence des fibres ;
- passage du petit malaxeur (5 kg) au gros malaxeur (120 kg) ;
- possibilité de remplacer une partie du ciment par du sable (formule CHI).

Nous avons constaté qu'il fallait augmenter le rapport E/C de 0,01 lorsqu'on ajoutait des fibres afin de conserver une maniabilité équivalente (≈ 6 s au maniabilimètre LCPC). Le passage du petit au gros malaxeur nécessite lui aussi une augmentation du E/C de 0,01. Compte tenu de ces considérations, le rapport E/C de notre BPR passe donc de 0,18 à 0,20. Le remplacement d'une partie du ciment par du sable n'a aucune conséquence significative sur la maniabilité du BPR. Enfin, des mesures en porosimétrie au mercure et en diffusion du tritium ont montré qu'on ne voit aucune différence notable entre le BPR du Tableau 2-5 et ce nouveau BPR que l'on appellera « CHI ». (Tableau 2-6).

Tableau 2-6 : Comparaison entre le BPR de la troisième campagne d'essais et le BPR CHI.

	Porosité Hg (%)	De (m ² /s)
BPR de la troisième campagne d'essais (sans fibre, E/C=0,18, petit malaxeur)	7	$1,1 \times 10^{-14}$ **
BPR CHI (fibres, E/C=0,20, gros malaxeur)	6	$9,7 \times 10^{-15}$ *

* Moyenne de deux essais

** Moyenne de trois essais

En conclusion, ces études préliminaires ont permis de déterminer les caractéristiques du BPR pour une possible application nucléaire. La formulation est présentée dans Tableau 2-7. La quantité de fibres (2,5% en volume) correspond à l'optimum pour la résistance au choc [BEHLOUL, 1996]. Le traitement thermique est de 24 heures en air humide à 90°C suivies de 24 heures en air sec à 90°C.

Tableau 2-7 : Formulation du BPR retenu pour l'étude.

	Proportions rapportées à la masse de ciment	Proportions en kg/m ³
Ciment	1	715
Fumée de silice	0,325	230
Quartz Broyé D50=4 µm	0,300	215
Sable fin D50=310 µm	1,430	1020
Fibres	0,275	195
Superplastifiant	1,8% (extrait sec)	43
Eau	0,200	143

En résumé :

Les études préliminaires ont permis de mettre au point un BPR qui présente les performances requises en se basant sur la porosité Hg et la diffusion du tritium, tout en étant réalisable industriellement. Nous avons montré que nous pouvions remplacer une partie du ciment par du quartz broyé et du sable fin sans nuire aux propriétés du matériau. De même, l'application après le démoulage d'un traitement thermique de 24 heures en air humide, suivies de 24 heures en air sec à 90°C, permet d'atteindre les mêmes performances qu'une cure longue. Enfin, la quantité de fibres introduites (2,5% en volume) correspond à l'optimum de la résistance au choc. En effet, les conteneurs doivent conserver leur pouvoir de confinement en cas de chute accidentelle, c'est donc ce point qui est déterminant d'un point de vue mécanique.

3. MATERIAUX ETUDIES

3.1 Composition du BPR

La composition du BPR retenu pour cette étude est donnée dans le Tableau 2-7. La résistance en compression de ce BPR après le traitement thermique est de 216 MPa. Sa porosité Hg est de 4% (déshydratation par lyophilisation). Comme la déshydratation par lyophilisation endommage moins la microstructure des matériaux qu'un séchage à 105 °C, la porosité mesurée est plus faible (4 % par rapport à 6 %).

3.2 Description des composants

3.2.1 Ciment

Le ciment utilisé est, selon la norme française NF P 15-301, un CPA-CEM I 52,5 prise mer résistant aux sulfates. C'est le ciment de référence pour l'élaboration des BPR. L'analyse chimique est présentée dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1 : Analyse chimique du ciment (%).

Insolubles	0,1
SiO ₂	23,40
Al ₂ O ₃	3,05
Fe ₂ O ₃	2,15
CaO	67,40
MgO	0,70
K ₂ O	0,15
Na ₂ O	0,10
SO ₃	2,10
S ⁴⁺	< 0,01
Cl ⁻	0,03
CaO libre	0,65
CO ₂	0,30
Perte au feu	0,90

La densité de ce ciment est de 3,17 et sa surface spécifique Blaine est de 317 m²/kg. Une analyse en DRX quantitative [BONNEAU, 1997] a révélé la composition minéralogique suivante (Tableau 3-2).

Tableau 3-2 : Composition minéralogique du ciment (%) (d'après BONNEAU, 1997).

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
71	13	4	6

Enfin, la Figure 3-1 donne sa courbe granulométrique mesurée par granulométrie au laser (diamètre médian = 15 µm).

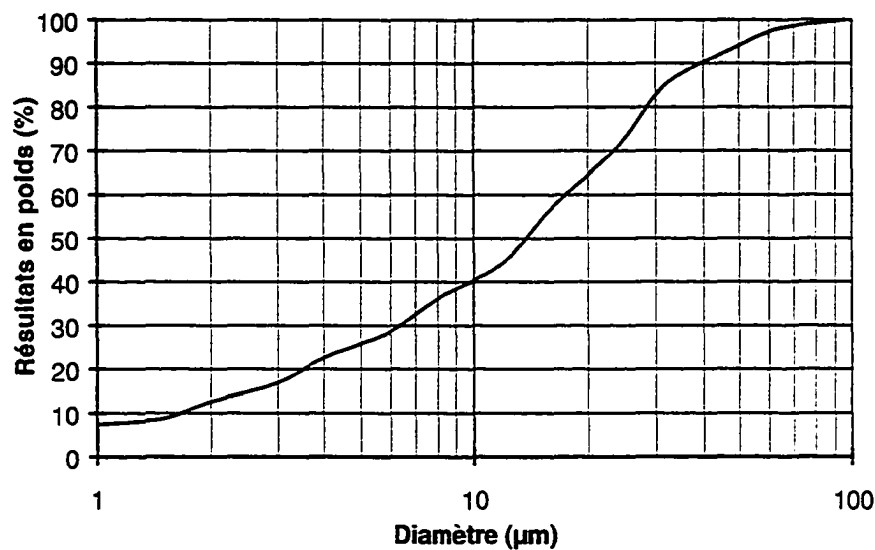


Figure 3-1 : Courbe granulométrique du ciment.

3.2.2 Fumée de silice

La fumée de silice utilisée est de couleur blanche et provient de l'industrie du zirconium. Sa surface spécifique BET est de 12 000 m²/kg et sa densité est de 2,20. Le diamètre moyen des particules est de 0,5 µm et 80% de la masse proviennent des particules inférieures à 1 µm. Le Tableau 3-3 donne sa composition élémentaire. Son diffractogramme RX est représenté sur la Figure 3-2. Il montre ZrO cristallisé.

Tableau 3-3 : Composition élémentaire de la fumée de silice (%).

SiO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	TiO ₂	C	SO ₃
95,00	2,10	2,30	0,15	0,10	0,01	0,06	0,015	0,067	0,006

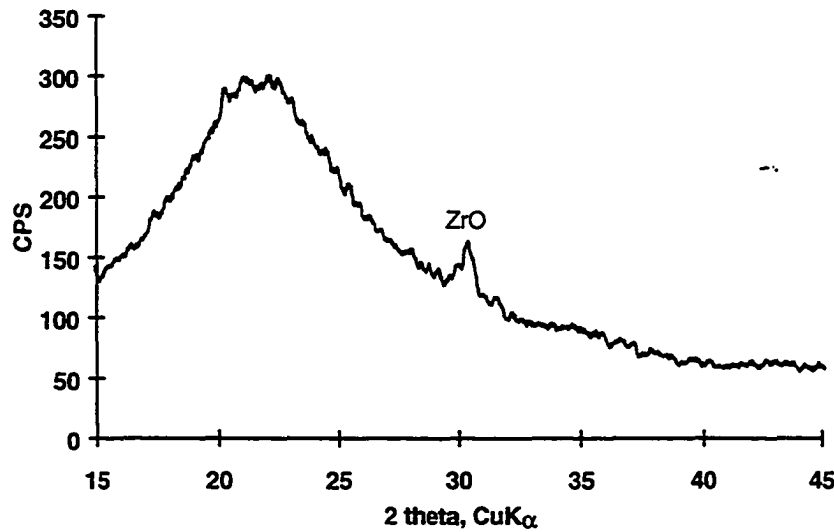


Figure 3-2 : Diffractogramme de la fumée de silice.

3.2.3 Superplastifiant

Le superplastifiant utilisé est de type polyacrylate. Son pH est de 7,5 et sa densité de 1,08 en solution (30% d'extraits secs). Sa structure schématique est illustrée à la Figure 3-3.

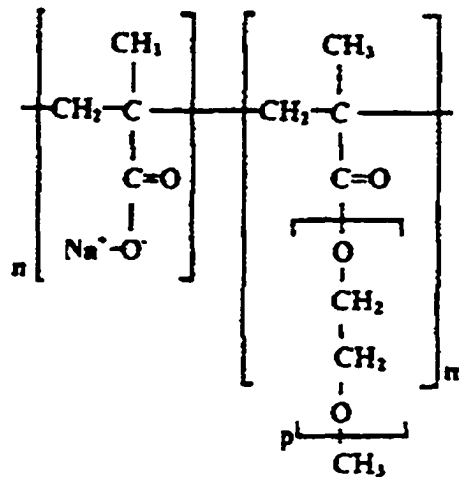


Figure 3-3 : Structure schématique du superplastifiant (d'après BONNEAU, 1997).

3.2.4 Sable et quartz brové

Le sable et le quartz broyé sont composés à plus de 99% de SiO_2 . Leurs courbes granulométriques, fournies par le fabricant, sont présentées aux Figure 3-4 et Figure 3-5 respectivement. Le diamètre médian des particules est de 310 μm pour le sable et de 4 μm pour le quartz broyé.

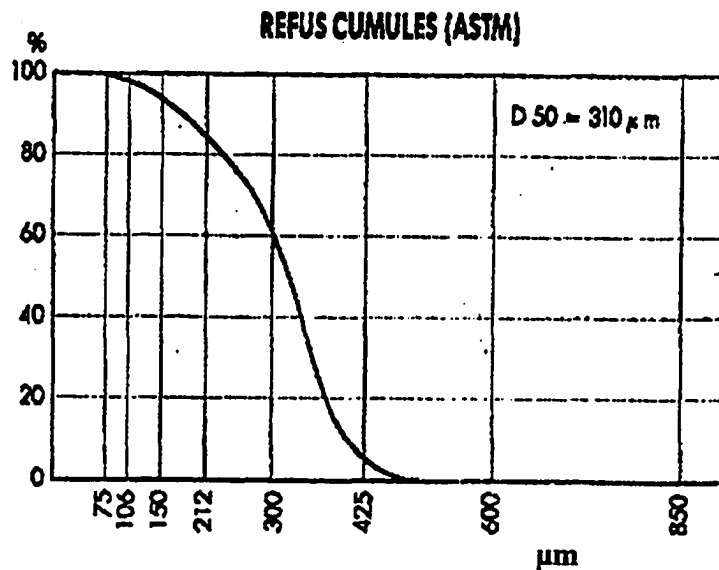


Figure 3-4 : Courbe granulométrique du sable.

GRANULOMETRIE MOYENNE STATISTIQUE

(Valeurs indicatives)

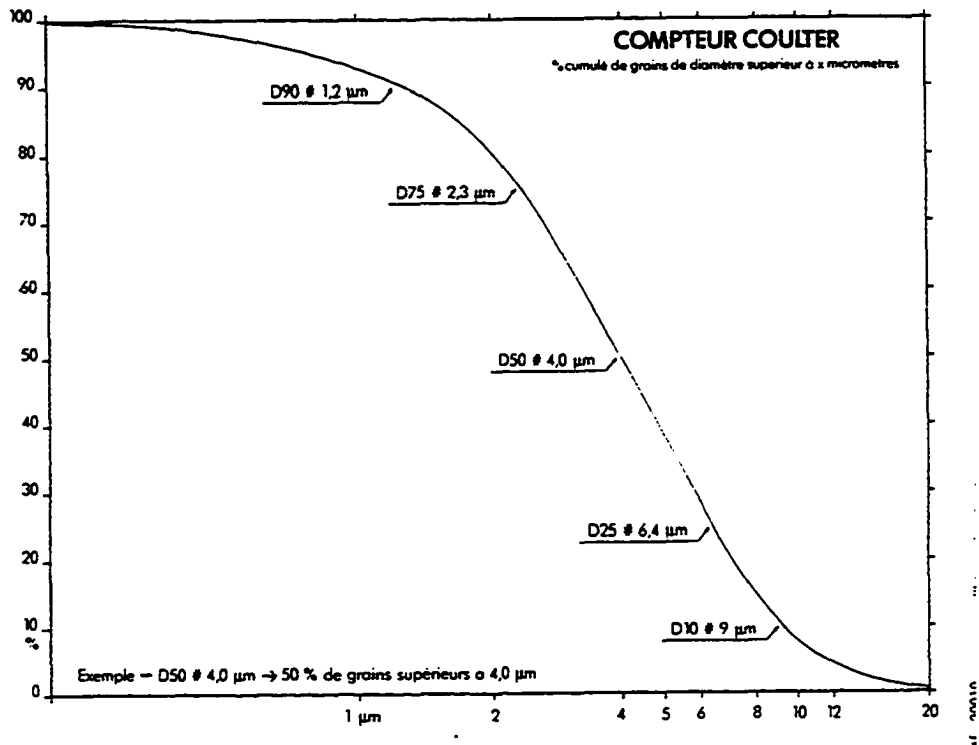


Figure 3-5 : Courbe granulométrique du quartz broyé.

3.2.5 Fibres

BEHLOUL (1996) décrit en détail les fibres utilisées dans le BPR et leur action mécanique à l'intérieur du matériau. Ce sont des fibres cylindriques droites de 0,16 mm de diamètre et 13 mm de longueur, en acier « steelcord » laitonné. Le fil est obtenu par tréfilage. Sa résistance à la traction est de 2200 MPa et son module d'Young de 210 GPa.

3.3 Formulations complémentaires

Le but de notre projet de recherche est de déterminer le comportement à long terme des BPR soumis à une agression par de l'eau déminéralisée. L'un de nos premiers soucis a été de déterminer si le sable, le quartz broyé et les fibres réagissaient lors de la lixiviation. Il n'en est rien d'après l'annexe C. Le véritable enjeu est donc de comprendre le comportement de la matrice cimentaire, notamment les changements qui surviennent à cause de la modification des équilibres chimiques.

La matrice cimentaire ne représente que 40% de la masse du BPR. L'analyse de la microstructure est perturbée par les composants inertes. Par exemple, en DRX, on ne voit pratiquement que le signal du quartz dans la couche dégradée (Figure 3-6).

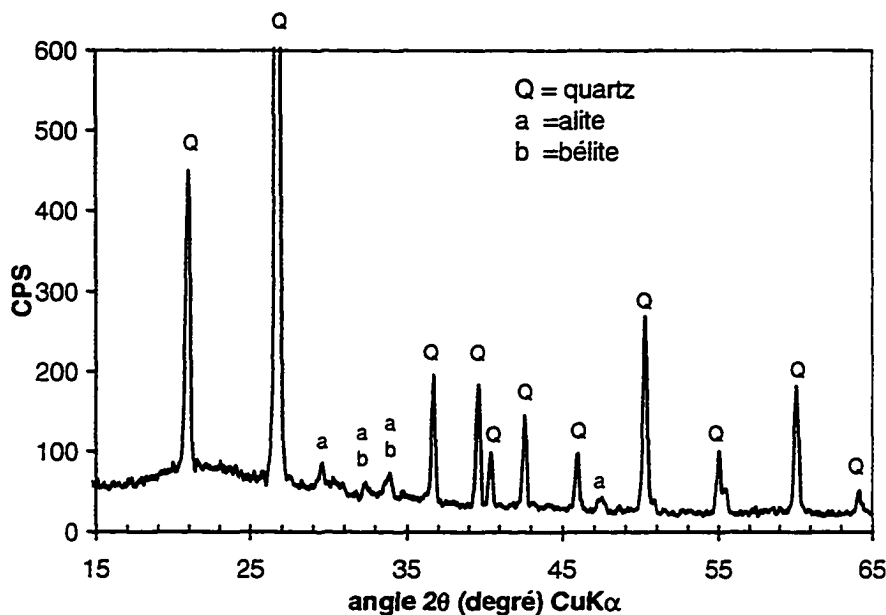


Figure 3-6 : Diffractogramme de la couche dégradée d'un BPR.

Les analyses élémentaires avec la microsonde électronique en sont un autre exemple. La sonde mesure 1 μm de diamètre, mais il faut compter 3 μm avec l'effet de diffusion [EBERHART, 1989]. Il est possible d'éviter les grains de sable et de viser la pâte à côté. Par contre, le diamètre moyen des grains de quartz broyé est de 4 μm . Une grande partie est donc « invisible » pour la sonde et « pollue » le signal en silice. On est donc incapable de connaître la composition élémentaire des C-S-H dans ces conditions.

Face à ces problèmes, il est apparu que l'étude de « pâtes » s'imposait. La première, CFS, constitue véritablement la matrice cimentaire du BPR : ciment, fumée de silice, eau, superplastifiant. La deuxième, C, est une pâte pure : ciment, eau, superplastifiant. Elles ont toutes deux le même rapport E/C que le BPR (0,20) et le même traitement thermique après démoulage leur a été appliqué (24 h en air humide + 24 h en air sec à 90°C). Les formulations sont présentées dans les Tableau 3-4 et Tableau 3-5 respectivement. La quantité de superplastifiant a été ajustée de façon à obtenir une maniabilité convenable.

Tableau 3-4 : Formulation de la pâte CFS (matrice du BPR).

	Proportions rapportées à la masse de ciment	Proportions en kg/m^3
Ciment	1	1500
Fumée de silice	0,325	490
Superplastifiant	0,9% (extrait sec)	45
Eau	0,200	300

Tableau 3-5 : Formulation de la pâte C.

	Proportions rapportées à la masse de ciment	Proportions en kg/m ³
Ciment	1	1955
Superplastifiant	0,2% (extrait sec)	13
Eau	0,20	390

La comparaison entre ces deux pâtes permettra de bien comprendre l'influence de la fumée de silice dans le BPR. De plus, la pâte pure fournit une base de comparaison avec les travaux d'ADENOT et de FAUCON.

Enfin, des formulations intermédiaires entre les pâtes et le BPR ont également été considérées. La première est un BPR sans fibre (BPRSF) et la seconde un BPR sans fibre ni sable (CFSQ). Leurs formulations sont présentées dans les Tableau 3-6 et Tableau 3-7 respectivement.

Tableau 3-6 : Formulation BPRSF.

	Proportions rapportées à la masse de ciment	Proportions en kg/m ³
Ciment	1	720
Fumée de silice	0,325	235
Quartz Broyé D50=4 µm	0,300	215
Sable fin D50=310 µm	1,430	1030
Superplastifiant	1,8% (extrait sec)	43
Eau	0,200	144

Tableau 3-7 : Formulation CFSQ.

	Proportions rapportées à la masse de ciment	Proportions en kg/m ³
Ciment	1	1260
Fumée de silice	0,325	410
Quartz Broyé D50=4 µm	0,300	380
Superplastifiant	1,3% (extrait sec)	52
Eau	0,200	252

BPRSF et CFSQ possèdent le même rapport E/C et ont subi le même traitement thermique que le BPR. Ces dernières compositions doivent servir à vérifier certaines observations et à confirmer des hypothèses, par exemple l'influence du sable et des fibres sur le processus de lixiviation. En conséquence, seules des analyses ponctuelles ont été effectuées sur ces formulations.

3.4 Etude comparative

Le CEA étudie également d'autres matériaux présentant des propriétés adaptées au stockage et à l'entreposage des déchets nucléaires. En parallèle de l'étude sur les BPR, un projet de recherche en collaboration avec le LCPC (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées) étudie le comportement à très long terme d'une pâte à ultra hautes performances. Il s'agit de la pâte THP que BAROGHEL-BOUNY a caractérisée dans sa thèse [BAROGHEL-BOUNY, 1994]. Le Tableau 3-8 donne sa formulation.

Tableau 3-8 : Formulation de la pâte THP.

	Proportions rapportées à la masse de ciment	Proportions en kg/m ³
Ciment	1	1760
Fumée de silice	0,10	175
Superplastifiant*	(1,8% extrait sec)	32
Eau	0,20	344

* copolymère *Formaldéhyde-Naphtalène Sulfonate*

Cette pâte a été conservée pendant 4 mois en sac étanche au LCPC avant d'être transmise au CEA pour analyse. Elle possède aussi un E/C de 0,20. La fumée de silice est présente à raison de 10 % de la masse de ciment à comparer aux 32,5 % de la matrice du BPR. La pâte THP s'apparente donc à la pâte CFS.

La pâte THP entre dans la catégorie des BUHP au même titre que le BPR. Nous l'utiliserons quelquefois pour établir des comparaisons. Elle nous permettra de mieux cerner les conséquences du traitement thermique et du fort dosage en fumée de silice sur le comportement à long terme des BPR.

4. DESCRIPTION DE LA METHODE SUIVIE

4.1 Objectifs

L'utilisation du BPR pour fabriquer des conteneurs de déchets pose le problème du comportement à très long terme du matériau dans un environnement agressif. Ce point n'a pas été abordé dans les études antérieures.

Pour un conteneur de déchets, la lixiviation constitue une des principales agressions potentielles. Dans cette étude, on entend par « lixiviation », la dégradation causée au matériau par l'attaque de l'eau pure. L'objectif est d'étudier les BUHP dans l'optique de réaliser des conteneurs qui assureront à eux seuls le rôle de barrière de confinement, sans recourir à la cimentation des déchets (principe de la double enveloppe). Pour des raisons de sûreté, un scénario d'agression très pessimiste et violent est étudié, soit la lixiviation du matériau par une eau pure constamment renouvelée.

Les études menées pour comprendre le comportement des matériaux cimentaires dans ces conditions [ADENOT (1992), BOURDETTE (1994), CARDE (1996), GERARD (1996), FAUCON (1997), TOGNAZZI (1998)] ne concernaient pas un matériau « fini », c'est-à-dire prêt à être utilisé en industrie. En effet, pour la plupart, les matériaux étudiés étaient soit des pâtes, soit des mortiers. Il s'agissait d'« étapes » nécessaires dans la compréhension globale des mécanismes mis en jeu lors de la dégradation d'un matériau aussi hétérogène et complexe que le béton. Cette recherche présente donc l'intérêt d'être directement transférable à une application industrielle. De plus, la lixiviation des BUHP n'a pas encore été étudiée. Ces matériaux ont la particularité de contenir un fort pourcentage de ciment anhydre résiduel à cause de leur très faible rapport E/C. Ces anhydres pourraient s'hydrater en présence de l'eau déminéralisée et entraîner soit un retrait, soit une expansion. Le modèle d'ADENOT, DIFFUZON, n'admet pas la présence de composés anhydres au sein de la pâte. Après avoir caractérisé le comportement du ciment anhydre lors de la lixiviation, il faudra donc incorporer cette nouvelle donnée dans le modèle.

L'utilisation de DIFFUZON nécessite la détermination de plusieurs variables d'entrée, notamment la porosité et le coefficient de diffusion dans chaque zone de la couche dégradée. La grande compacité des BUHP rend longue et difficile l'acquisition de ces paramètres par l'expérimentation. Une nouvelle voie d'étude est celle de l'évolution de la microstructure au cours de l'hydratation et de la lixiviation grâce aux modèles de BENTZ et GARBOCZI [BENTZ 1997a, BENTZ et GARBOCZI 1992, BENTZ et coll. 1998].

L'objectif de cette étude est donc de prédire le comportement à long terme des BPR lorsqu'ils sont soumis à l'action agressive de l'eau déminéralisée et de préciser le devenir du ciment anhydre résiduel. La Figure 4-1 résume notre démarche.

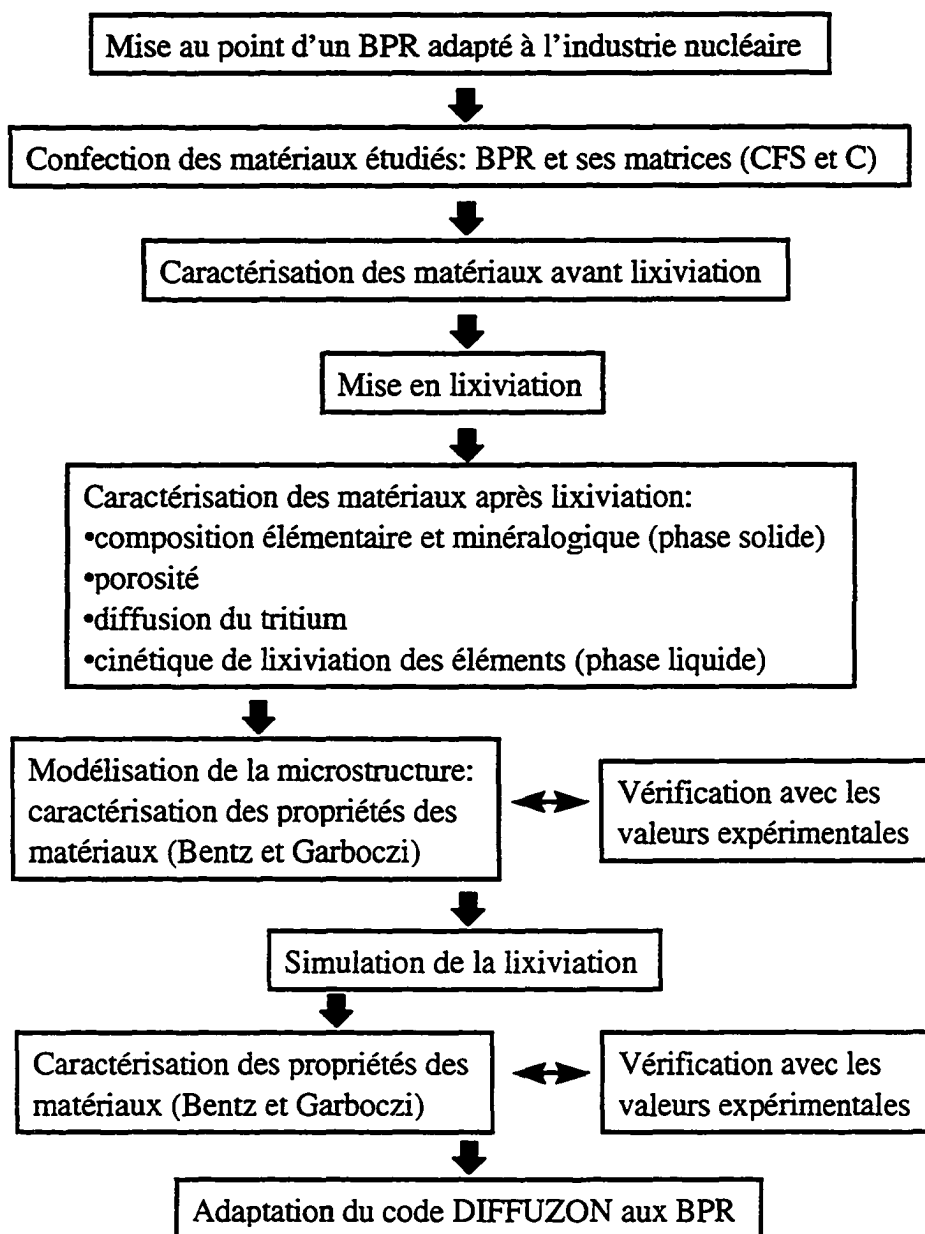


Figure 4-1 : Méthode de travail suivie.

4.2 Présentation des dispositifs de lixiviation

L'essai de lixiviation simple mis au point au CEA consiste en la lixiviation par une eau pure constamment renouvelée (nappe phréatique, par exemple). Le fait de maintenir quasi nulle la concentration des éléments dans la solution agressive constitue un des cas les plus pénalisants pour la durabilité des bétons. De même, le maintien d'un pH neutre est très nocif pour la stabilité des hydrates (voir chap. 1, section 4.1). Il s'agit donc d'un scénario extrême.

Deux dispositifs expérimentaux ont été retenus pour tenter de reproduire ces conditions limites. Dans le premier montage, la solution agressive est maintenue déminéralisée (pH=7)

par recirculation sur des résines échangeuses d'ions. Dans le second cas, la régulation du pH se fait par ajout d'acide nitrique et la solution agressive est renouvelée fréquemment. L'analyse chimique du lixiviat permet alors de déterminer la cinétique de lixiviation des différents éléments constituant le matériau.

4.2.1 Premier dispositif de lixiviation : régulation du pH par résines échangeuses d'ions

Ce montage permet de maintenir en permanence la solution agressive déminéralisée à pH 7. La Figure 4-2 illustre le principe. Dans une pièce régulée à 20°C, les échantillons sont plongés dans une cuve de 50 l remplie d'eau pure. La solution circule en continu sur un lit de résines cationiques et anioniques qui capte tous les ions. Elle est donc déionisée à la sortie de la colonne. Un système de rotation du porte-échantillon permet d'homogénéiser la solution. La présence de CO₂ dans la solution est évitée grâce à un bullage d'azote. On empêche ainsi la carbonatation des échantillons. Avec un tel montage, il est possible de dégrader 32 plaquettes de 7 cm de diamètre et 4 mm d'épaisseur à la fois.

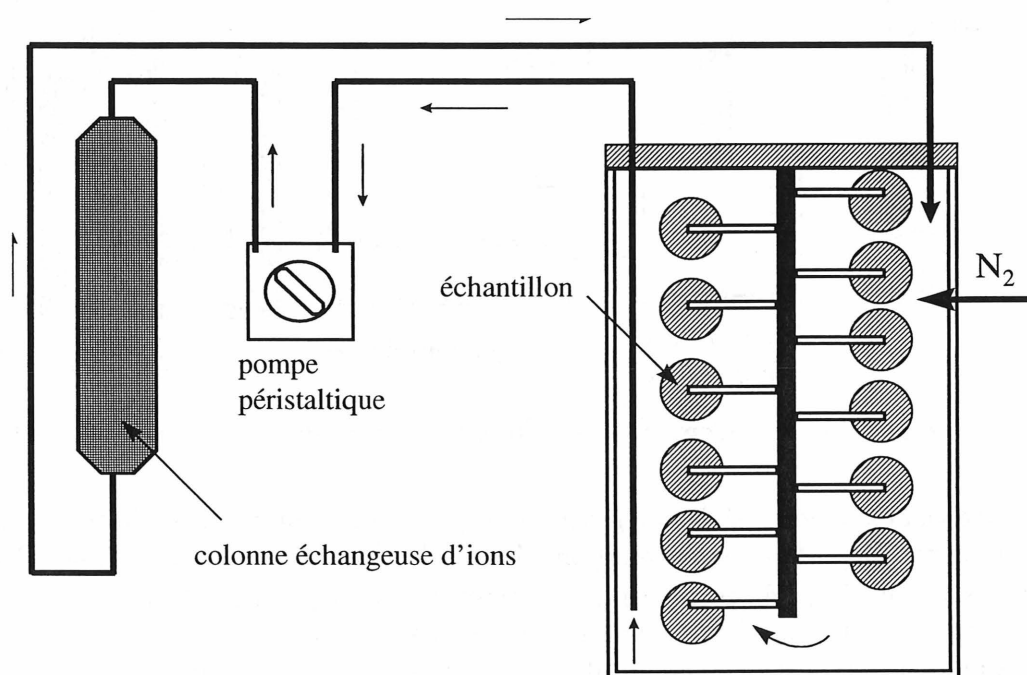


Figure 4-2 : Dispositif de lixiviation : régulation du pH par résines échangeuses d'ions.

Ce dispositif permet d'analyser le matériau après une durée de lixiviation prédéterminée. Dans cette étude, quatre échéances de dégradation ont été choisies: 3, 6, 12 et 18 mois. Un montage différent a été utilisé pour chaque formulation (BPR, CFS, C). A chaque échéance, 8 plaquettes de matériau lixivié sont donc disponibles.

4.2.2 Second dispositif de lixiviation : régulation du pH par ajout d'acide nitrique

Le dispositif précédent ne permet pas de suivre la cinétique des éléments lixiviés car ils sont fixés par les résines. Dans le second dispositif, le maintien du pH s'effectue par ajout d'acide nitrique 0,5 M. Dès que l'électrode détecte une augmentation de pH, le régulateur de pH donne l'ordre à la microburette d'envoyer de l'acide jusqu'à ce que la solution redevienne neutre. On a pris soin de choisir une électrode et un régulateur de pH extrêmement précis ($\pm 0,001$ ml et $7 \pm 0,2$ respectivement). La Figure 4-3 présente le schéma de principe de ce dispositif.

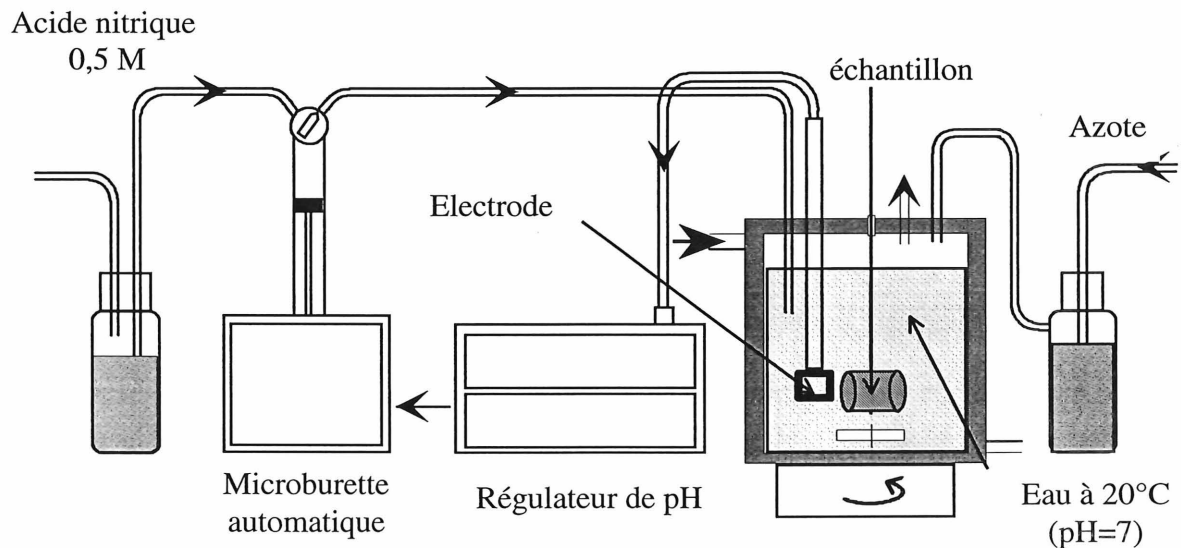


Figure 4-3 : Dispositif de lixiviation : régulation du pH par acide nitrique.

Le lixiviat est renouvelé fréquemment afin que les concentrations ioniques en solution restent faibles par rapport aux concentrations de la solution interstitielle du béton. Pour un volume de lixiviat de 2 l, cela correspond à un ajout de 20 ml [ADENOT, 1992]. L'acide nitrique a été choisi car les nitrates réagissent très peu avec les matrices cimentaires. Comme dans le premier cas, ce dispositif est installé dans une pièce régulée à 20°C et un bullage d'azote est utilisé pour éviter la carbonatation. Un agitateur magnétique assure l'homogénéité du milieu. Avec ce dispositif, un seul échantillon est testé à la fois: un cylindre de 7 cm de diamètre par 10 cm de hauteur préalablement carotté afin de s'affranchir de tout problème lié à la carbonatation ou à « l'effet de paroi ». L'effet de paroi fait référence à la zone de faiblesse superficielle (ou peau du béton) causée par l'empilement imparfait des grains de sable le long de la paroi du moule lors du coulage du béton.

ADENOT (1992) a comparé les deux dispositifs de lixiviation. Il a vérifié que la cinétique de lixiviation mesurée avec le deuxième montage n'est pas affectée par la légère variation de la composition de la solution agressive. Ses conclusions se basent sur la perte de masse obtenue par les deux techniques.

4.3 Caractérisation des matériaux après lixiviation

Le matériau lixivié est analysé dans le but d'acquérir les données qui permettront de prédire la durabilité des BPR. Nous chercherons à comprendre les équilibres chimiques qui régissent le matériau durant l'essai et à déterminer le devenir des composés anhydres du ciment.

4.3.1 Microscopie électronique à balayage

Le MEB du CEA Saclay est un JEOL 840 couplé à un analyseur LINK ISIS. Le spectromètre à dispersion d'énergie est équipé d'un cristal semi-conducteur Si(Li) de 30 mm². Les images en électrons secondaires donnent des informations qualitatives sur la microstructure du matériau : morphologie de la pâte, porosité, répartition des phases, etc. A partir des images en électrons rétrodiffusés, peut être calculé le degré d'hydratation et mesurée l'épaisseur de la couche dégradée. La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) permet d'effectuer des analyses élémentaires quantitatives en un point donné. Cette technique est basée sur le rayonnement X primaire émis par un échantillon plan bombardé par le faisceau incident d'électrons. Le développement de cette méthode a été mis en œuvre par CASTAING en 1951 qui a jeté les bases de la théorie d'interprétation quantitative. Les plans réticulaires du cristal analyseur jouent le rôle de dispersers et un spectre de raies est obtenu, chacune des raies correspondant à une énergie différente, donc à un élément différent. Il est ainsi possible de connaître l'évolution des concentrations en phase solide des éléments de la pâte en fonction de la profondeur lixiviée. De plus, la sonde en mode « mobile » permet d'étudier la répartition d'un élément donné sur une surface de l'échantillon. L'analyse répétée de tous les éléments caractéristiques conduit à la cartographie élémentaire de la zone sélectionnée. Cette technique est souvent utilisée à l'interface zone saine - zone dégradée afin de mettre en évidence l'évolution des différents éléments entre les deux zones.

4.3.2 Microsonde électronique

La microsonde électronique effectue les mêmes analyses que le spectromètre à dispersion d'énergie du MEB. Le rayonnement X primaire est analysé par un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) plus précisément que le spectromètre en dispersion d'énergie, notamment dans le cas des alcalins. Les analyses ont été effectuées sur l'appareil du Laboratoire de Minéralogie de l'Université Paul Sabatier de Toulouse. Il s'agit d'une microsonde électronique Cameca SX50 équipée de trois spectromètres dispersifs en longueur d'onde. Chacun est responsable de l'acquisition du tiers des éléments. Il y a donc moins d'éléments sur un même spectre, ce qui facilite la déconvolution des pics.

4.3.3 Porosité

La très faible porosité des BPR est à l'origine de leurs excellentes performances face aux facteurs pathogènes. En effet, leur microstructure très dense limite la pénétration des agents agressifs et le transfert de matière à l'intérieur du matériau. Cependant, il est possible que la structure poreuse évolue lors de la dégradation. La lixiviation des cristaux de portlandite crée une ouverture de la porosité. Grâce à son fort dosage en fumée de silice, le BPR ne contient

pratiquement pas de portlandite. Toutefois, d'autres composés peuvent se lixivier et entraîner une augmentation du volume poreux.

Porosimétrie à mercure

La porosimétrie à mercure permet de mesurer la dimension, le volume et la distribution de la taille des pores dans un matériau. Elle permet également la mesure de la densité apparente. Le principe de la méthode consiste à immerger le matériau poreux dans un liquide non-réactif (le mercure) et à faire pénétrer ce liquide en augmentant la pression de manière isostatique. Le volume cumulé de mercure entrant dans les pores (de plus en plus fins) à chaque incrément de pression est mesuré et on en tire la relation : $V_p = V_p(P_{Hg})$.

La taille du pore pénétré est inversement proportionnelle à la pression. Le diamètre des pores est calculé en utilisant l'équation de WASHBURN :

$$d = \frac{-4\gamma \cdot \cos \theta}{p} \quad \text{(Equation 4-1)}$$

avec

d:	diamètre du pore
γ :	tension superficielle du Hg (0,485 N/m)
θ :	angle de contact entre la surface solide et le Hg (130°)
p:	pression appliquée

A la fin de l'essai, on obtient donc la courbe du volume cumulé de mercure en fonction de la dimension des pores accessibles. Par différentiation, la distribution des volumes poreux en fonction du diamètre des pores peut être calculée.

Cette technique présente l'avantage d'être rapide et de pouvoir mesurer une gamme étendue de pores (200 à 0,003 μm). Par contre, on note plusieurs inconvénients :

- nécessité de déshydrater l'échantillon au préalable ;
- surestimation du volume de petits pores à cause de l'effet « bouteille » (on comptabilise le diamètre d'entrée d'un pore) ;
- risque d'endommagement du matériau aux très fortes pressions ;
- taille de l'échantillon limité à 15 cm^3 .

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un porosimètre à mercure Micromeritics Autopore 9220 qui génère des pressions allant jusqu'à 410 MPa. Un angle de contact de 142,5 ° et une tension superficielle du mercure de 0,485 N/m ont été choisis conformément aux recommandations de BAROGHEL-BOUNY (1994). L'application de ces valeurs à l'équation 4-1 montre qu'un diamètre d'environ 5 nm peut être atteint.

Les échantillons ont été déshydratés avec un cryosublimateur VirTis Genesis. La lyophilisation (ou cryosublimation) est l'une des techniques de déshydratation qui endommage le moins le matériau.

Technique BET

La porosimétrie à mercure ne permet pas d'atteindre la totalité des pores des hydrates ($< 0,003 \mu\text{m}$). Nous avons donc eu recours à la technique des isothermes de sorption-désorption de vapeur d'eau utilisant le modèle basé sur l'adsorption multicouche BET [BRUNAUER, EMMETT et TELLER, 1938]. L'inconvénient de cette technique est la longueur des essais ; plusieurs années dans la cas des BHP [BAROGHEL-BOUNY, 1994]. Pour pallier cette difficulté, le LCPC a mis au point un appareil micro-gravimétrique, AGLAE, qui permet d'établir l'isotherme de sorption en continu sous vide d'air [RAOOF et coll., 1994].

Le schéma de fonctionnement d'AGLAE (Appareil Gravimétrique de Laboratoire d'Adsorption d'Eau) est présenté sur la Figure 4-4. Afin d'obtenir des isothermes dans des délais raisonnables, le matériau étudié est broyé en grains (0,2 à 0,7 mm) dont la taille est représentative de la structure poreuse. Il est préalablement séché à 60°C pendant 24h afin de réduire le temps de mise sous vide.

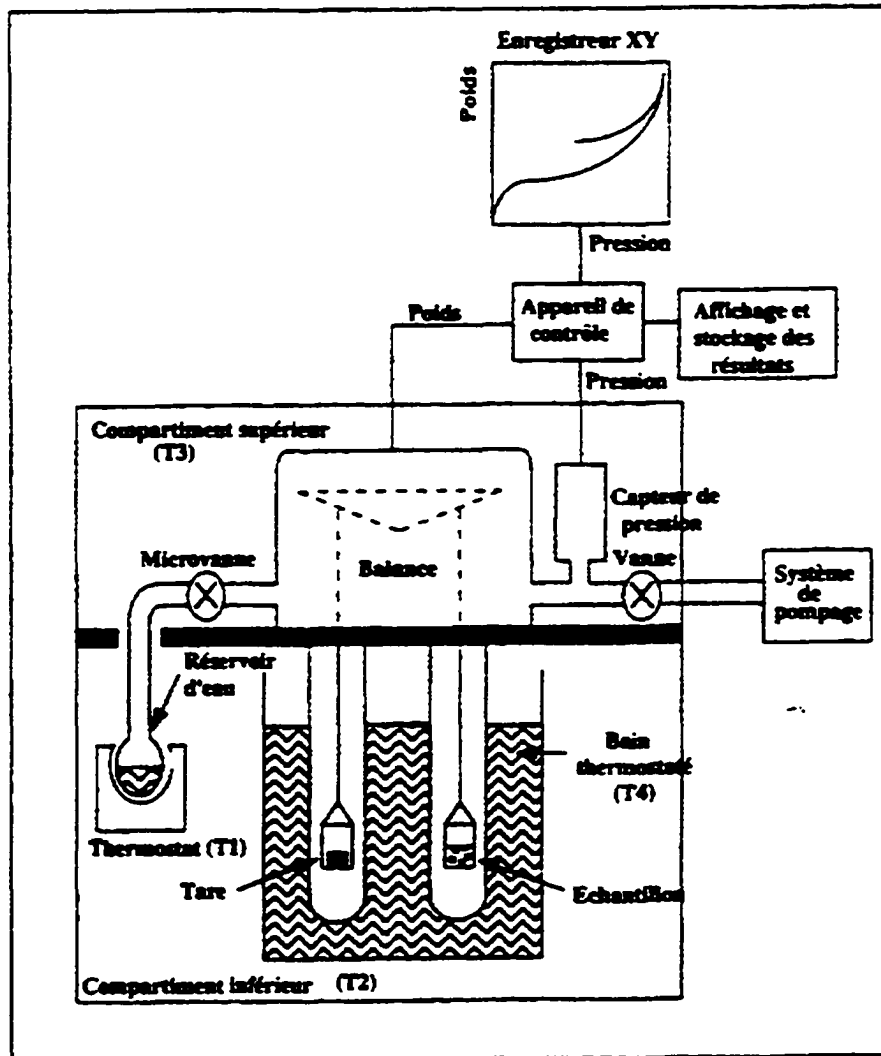


Figure 4-4 : Schéma de fonctionnement d'AGLAE (d'après RAOOF et coll., 1994).

AGLAE possède l'avantage d'être automatique. On a donc rapidement l'isotherme complet. Cette courte durée permet d'une part, de mieux contrôler les paramètres extérieurs (température, pression, ...) et d'autre part, d'éviter l'évolution de la structure de l'échantillon (hydratation du ciment résiduel, carbonatation, ...). Cependant, la microstructure peut tout de même être affectée par le fait de réduire le matériau en poudre pour l'essai. En effet, on augmente ainsi les risques de réaction des composés anhydres avec la vapeur d'eau.

4.3.4 Diffraction des rayons X

Quand on irradie une poudre comportant plusieurs phases minérales, chaque espèce cristalline donne un diagramme de diffraction caractéristique, c'est-à-dire un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à sa structure cristalline et à sa concentration dans le mélange. La connaissance des pics de diffraction se rapportant aux différentes espèces pures permet l'identification des composants du mélange. Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par les plans réticulaires d'un cristal sont définies par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Equation 4-2})$$

où : n nombre entier désignant l'ordre de la réflexion
 λ longueur d'onde du rayonnement X
 d_{hkl} distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l
 θ angle de diffraction

La DRX permet donc de connaître les phases minérales qui composent les différentes zones de la couche dégradée du matériau. Cette information est de première importance dans la détermination des équilibres chimiques régissant le BPR au cours du processus de lixiviation. L'appareil utilisé dans cette étude est un SIEMENS D500 à anticathode de cuivre.

4.3.5 Diffusion du tritium

Le but de cet essai est de déterminer l'évolution des propriétés de confinement du matériau en fonction de la dégradation. La modélisation du comportement à long terme des BPR à l'aide de DIFFUZON nécessite la connaissance du coefficient de diffusion dans chaque zone de la couche dégradée.

Le problème des essais de diffusion est leur durée très longue, particulièrement lorsqu'il s'agit de BUHP (voir section 2) ou quand il y a interaction entre l'élément diffusant et la matrice cimentaire. Pour s'affranchir de ce dernier point, l'eau tritiée a été choisie comme élément diffusant. En effet, lors de la diffusion, l'eau s'équilibre très rapidement avec les phases solides et s'assimile à la solution interstitielle du matériau. Les interférences chimiques sont ainsi évitées et seul le phénomène physique de transport (lié à la porosité, voir annexe B) est observé. De plus, le test de diffusion du tritium constitue un critère du cahier des spécifications de l'ANDRA pour le stockage des déchets A.

La Figure 4-5 illustre le principe de l'essai. La solution du compartiment amont est dopée en molécules d'eau marquées (tritium). Le compartiment aval contient de l'eau déminéralisée. L'étanchéité au niveau de la lame est assurée par un joint torique et une résine époxydique.

La solution aval est prélevée régulièrement afin de la maintenir déminéralisée et d'analyser la quantité de tritium diffusée en fonction du temps. L'application des lois de Fick permet de calculer le coefficient de diffusion du matériau (annexe B). Etant donné que la solution amont s'appauvrit au cours du temps, il convient de corriger les valeurs expérimentales des quantités de tritium diffusées afin de se ramener au cas d'une source infinie (constante) dans le compartiment amont. Cette correction est possible car les activités diffusées demeurent négligeables par rapport à la concentration initiale amont. Le terme multiplicatif appliqué aux quantités de tritium mesurées en aval est le suivant, pour une activité a'_n mesurée :

$$a'_n = \frac{A_{\text{amont}}}{A_{\text{amont}} - \sum_{k=1}^{n-1} a_k} \quad \text{(Equation 4-3)}$$

où : A_{amont} = Activité dans le compartiment amont (Bq)
 a_k : = Activité mesurée dans le compartiment aval au temps t_k (Bq)

Par ailleurs, on peut craindre que l'utilisation d'une eau déminéralisée lors de l'essai occasionne la lixiviation du matériau, particulièrement en aval car on renouvelle régulièrement la solution. Etant donné le très faible volume des compartiments (105 ml), l'équilibre entre l'eau et le matériau s'établit rapidement. Les renouvellements de la solution aval sont trop espacés pour qu'il y ait une rupture significative de cet équilibre. La lixiviation est donc négligeable.

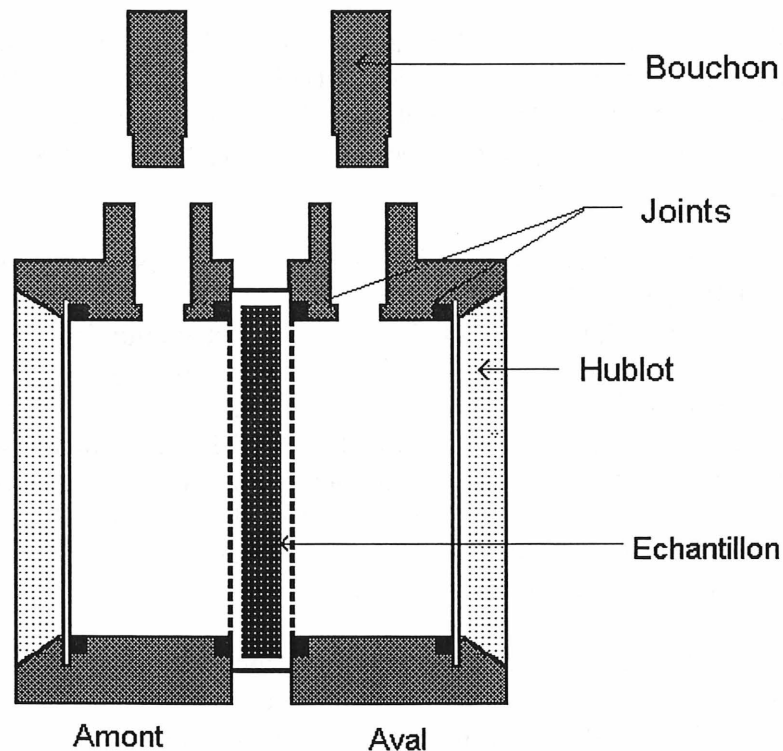


Figure 4-5 : Principe de l'essai de diffusion.

4.3.6 Analyse chimique du lixiviat

Le second montage de dégradation permet de suivre la cinétique de lixiviation des différents éléments constituant le matériau grâce à l'analyse chimique du lixiviat. On obtient alors les informations sur la phase liquide qui, couplées aux analyses élémentaire et minéralogique de la phase solide, compléteront les données nécessaires à la compréhension des équilibres chimiques dans le BPR.

Les ions calcium, sodium, potassium, magnésium, nitrates et sulfates sont dosés par chromatographie ionique. Pour les ions aluminium et fer, les solutions ont été confiées à l'INRA (Institut National de Recherches Agronomiques) pour dosage par émission plasma. Les ions silicatés sont analysés par spectrophotométrie. D'abord la silice colloïdale est transformée en silice ionisée, puis le complexe de l'acide silicomolybdate (jaune) est réduit sous sa forme bleue en présence d'un réactif combiné contenant de l'étain (IV), de l'acide ascorbique et de l'acide oxalique. Ce complexe présente un maximum d'absorption à 740 nm et peut être décelé au spectromètre UV. Quant aux ions hydroxyles, on déduit leur concentration à partir de la quantité d'acide nitrique ajoutée pour réguler le pH.

Les ions sont analysés à chaque renouvellement de la solution agressive et comptabilisés par rapport à la durée de lixiviation.

4.4 Modélisation de la microstructure des matériaux étudiés

Le modèle d'hydratation de BENTZ et GARBOCZI a été présenté brièvement dans la synthèse bibliographique. Cette section détaillera les aspects du modèle qui concernent plus particulièrement notre étude. Rappelons qu'il s'agit d'une représentation **tridimensionnelle** de la microstructure. Ce point est de première importance dans le calcul des propriétés de transfert.

La modélisation est basée sur un concept multi-échelles : hydrates (nm), pâte (μm), béton (mm) [GARBOCZI et BENTZ (1998), BENTZ et coll. (1998)]. Les informations acquises à une échelle sont intégrées à l'échelle supérieure et compilées. Les résultats de ce niveau permettent éventuellement de revoir les données entrées à l'échelle inférieure. Par exemple, pour obtenir la diffusivité d'une pâte de ciment, on doit déterminer préalablement la conductivité de chaque phase : portlandite, C-S-H, aluminates, etc. Si les résultats de diffusion obtenus semblent erronés, il faut revoir la valeur des conductivités attribuées à chaque phase. Il y a ainsi interaction entre les différentes échelles. Ce découpage du modèle en plusieurs échelles évite de devoir recourir à un super ordinateur. Le modèle est donc accessible à un plus grand nombre de chercheurs.

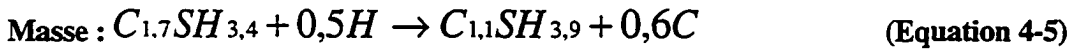
L'incorporation d'additions minérales dans le modèle est encore à ses débuts. Nous avons donc travaillé en collaboration avec Dale BENTZ au NIST afin d'obtenir les toutes dernières mises à jour. Notre étude s'est limitée à l'échelle de la pâte. Les données relatives à l'échelle nanométrique ont été fournies par Dale BENTZ. Quant au passage à l'échelle millimétrique (matériau complet), il s'agit d'une étude à part entière à réaliser ultérieurement.

Pour reconstituer la microstructure des matériaux étudiés, le programme « DISREALNEW », (dernière version du modèle d'hydratation) est utilisé. Il permet l'incorporation d'ajouts minéraux (inertes, hydrauliques ou pouzzolaniques). Dans notre cas, cela permet d'incorporer la fumée de silice. La réaction prise en compte par le modèle est la suivante (les nombres sous l'équation correspondent aux volumes stoechiométriques (sur la base d'un pixel) qui sont utilisés par le modèle):



Volume : 1,349 1 1,867 3,771

On peut ou non autoriser la conversion des C-S-H primaires en C-S-H pouzzolaniques si la fumée de silice se trouve en excès (équation 4-5) :



Volume : 1 0,083 0,943 0,184

Le calcium libéré par cette réaction est converti en espèce CH diffusante qui pourra former du CH solide ou participer à d'autres réactions pouzzolaniques avec la silice disponible.

Au cours de l'hydratation, l'évolution des différentes phases peut être suivie et il est possible de déterminer le moment où la porosité cesse d'être connectée. Une fois l'hydratation terminée, le modèle donne le volume de chaque phase. On connaît donc la porosité totale, la porosité d'auto-dessiccation, le rapport E/C, le degré d'hydratation, etc.

L'évaluation du coefficient de diffusion requiert l'utilisation d'un modèle analogique [GARBOCZI et BENTZ, 1992]. Les conditions simulées sont celles de l'essai de diffusion du tritium, c'est-à-dire un échantillon saturé soumis à un gradient de concentration. On suppose que le régime permanent est atteint, donc que le flux diffusionnel est indépendant du temps. Dans ces conditions, l'équation de NERNST-EINSTEIN relie la conductivité électrique à la diffusivité. La représentation physique de cette équation est illustrée sur la Figure 4-6. Si D_0 est la diffusion des ions dans l'eau pure et σ_0 la conductivité de la solution interstitielle, alors le résultat de l'équation de NERNST-EINSTEIN est que $D/D_0 = \sigma/\sigma_0$, avec D et σ la diffusivité et la conductivité électrique du matériau saturé. Le coefficient de diffusion se mesure expérimentalement par l'application d'un gradient de concentration (voir section 4.3.5) et la conductivité électrique par l'application d'un gradient de potentiel, comme indiqué par la flèche.

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0} \quad (\text{équation 4-6})$$

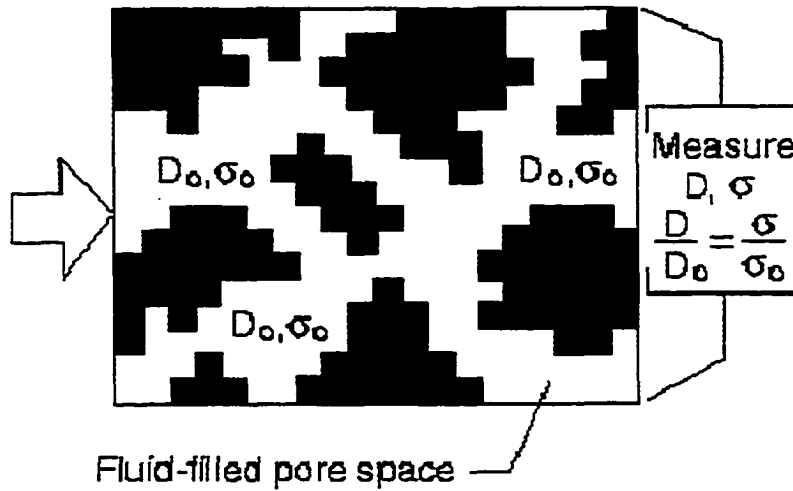


Figure 4-6 : Schéma de la représentation physique de l'équation de NERNST-EINSTEIN reliant la diffusivité et la conductivité électrique d'un matériau poreux (d'après GARBOCZI et BENTZ, 1992).

L'équation 4-6 est utilisée pour calculer le coefficient de diffusion. La stratégie « calculatoire » consiste à convertir l'image numérique de la microstructure donnée par le modèle d'hydratation en un réseau conducteur aléatoire. La conductivité est ensuite calculée par les algorithmes appropriés. La Figure 4-7 montre le réseau conducteur obtenu après la conversion. Une coupe en 2-D est ici présentée, mais la structure est tridimensionnelle. A chaque phase est assignée la conductivité qui lui correspond. Le ciment anhydre et la portlandite sont considérés comme non conductifs. La conductivité maximale est affectée à la porosité capillaire. Aux C-S-H, est assignée une valeur globale non nulle. Il s'agit d'une approximation car leur porosité est si faible (quelques nanomètres) que le mouvement des particules à l'intérieur de pores aussi fins s'éloigne du processus diffusionnel classique. De plus, la conductivité dépend de l'ion considéré. Ainsi, la valeur que nous utiliserons pour le tritium sera différente de celle qu'on aurait prise pour le chlore ou le césium, par exemple. Enfin, une conductivité différente est affectée aux C-S-H pouzzolaniques. En effet, il semblerait que leur porosité et leur conductivité soient plus faibles que celles des C-S-H primaires [FELDMAN, 1986].

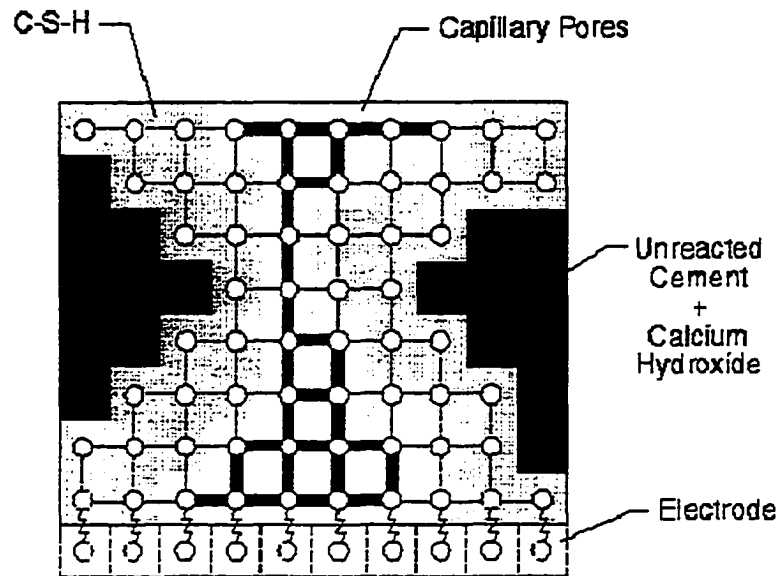


Figure 4-7 : Schéma du réseau conducteur aléatoire utilisé pour calculer la conductivité électrique d'une image digitale obtenue avec le modèle d'hydratation (d'après GARBOCZI et BENTZ, 1992).

Ces programmes permettent donc de calculer les propriétés du matériau avant lixiviation et de les comparer aux valeurs expérimentales. BENTZ et GARBOCZI ont aussi mis au point un modèle qui simule la lixiviation de la portlandite [BENTZ ET GARBOCZI, 1992]. Il pourrait être adapté à la lixiviation d'autres composés en fonction des observations faites sur le matériau lixivié. Ainsi, l'influence de la lixiviation de ces phases sur la porosité du matériau pourra être calculée. Quant aux calculs de diffusion après lixiviation, il suffira d'utiliser la microstructure générée par le modèle de lixiviation pour construire le réseau conducteur. Une autre approche possible consiste à modifier la conductivité affectée aux phases concernées dans le premier réseau. Par exemple, la conductivité de la porosité capillaire peut être attribuée à la portlandite afin de simuler son lessivage. Il est également possible de prendre en compte une modification éventuelle de la conductivité des C-S-H suite à leur décalcification.

5. CONCLUSION

Les études préliminaires ont permis de mettre au point un BPR susceptible d'être adapté à l'industrie nucléaire, qui soit à la fois performant et réalisable dans des conditions industrielles. Afin de bien comprendre le comportement de la partie liante du matériau, il s'avère que des matrices (pâte pure et pâte avec fumée de silice) doivent également être étudiées.

Plusieurs recherches ont déjà été menées pour étudier la lixiviation des matériaux cimentaires par de l'eau pure. Seulement aucune d'elles ne concernait un matériau industriel ou prêt à l'emploi. Notre recherche présente donc l'intérêt d'être directement transférable à l'industrie. De plus, l'étude de la lixiviation des BUHP n'avait pas encore été abordée. Ces matériaux soulèvent entre autre le problème du comportement à long terme des composés anhydres face à un apport d'eau.

L'objectif de ce travail est de prédire le comportement à long terme des BPR lorsqu'ils sont soumis à l'action agressive de l'eau déminéralisée. La méthodologie que nous avons adoptée consiste à caractériser le matériau avant et après lixiviation de façon à acquérir les données nécessaires à l'utilisation du code DIFFUZON mis au point par ADENOT. Etant donné la très grande compacité de nos matériaux, l'acquisition de ces paramètres est longue et difficile. Une nouvelle voie d'étude est celle de l'évolution de la microstructure au cours de l'hydratation et de la lixiviation grâce aux modèles de BENTZ et GARBOCZI.

CHAPITRE 3

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, les résultats de la partie expérimentale seront présentés. Conformément à la méthodologie adoptée, le solide est caractérisé avant et après lixiviation : microstructure, porosité, composition minéralogique et élémentaire, et diffusivité. Parallèlement aux analyses sur le solide, la cinétique de lixiviation a été suivie grâce à l'analyse chimique du lixiviat, à chaque renouvellement de la solution agressive. Le couplage de ces deux types d'études devrait permettre de bien comprendre les équilibres chimiques qui régissent le BPR durant le processus de lixiviation et fournir les données nécessaires à l'utilisation du code DIFFUZON développé par ADENOT. Ce chapitre représente donc une phase importante dans l'atteinte de notre objectif de prédiction du comportement à long terme des BPR.

2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

2.1 Images en électrons rétrodiffusés

Les Figure 2-1 a) et b) illustrent la microstructure du BPR après lixiviation. La couche altérée est clairement visible.

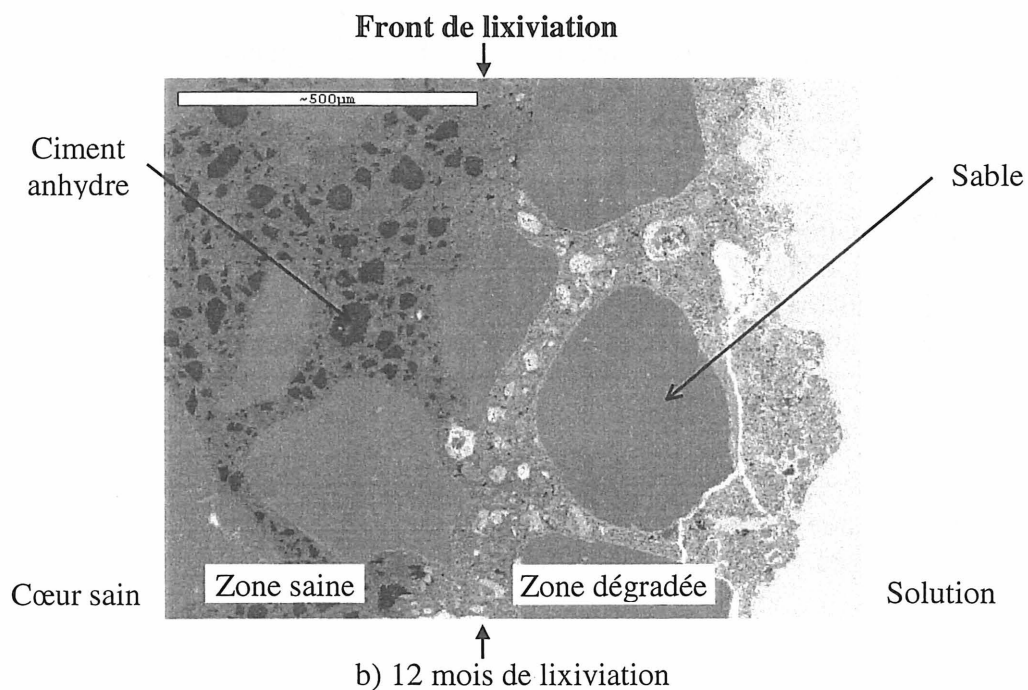
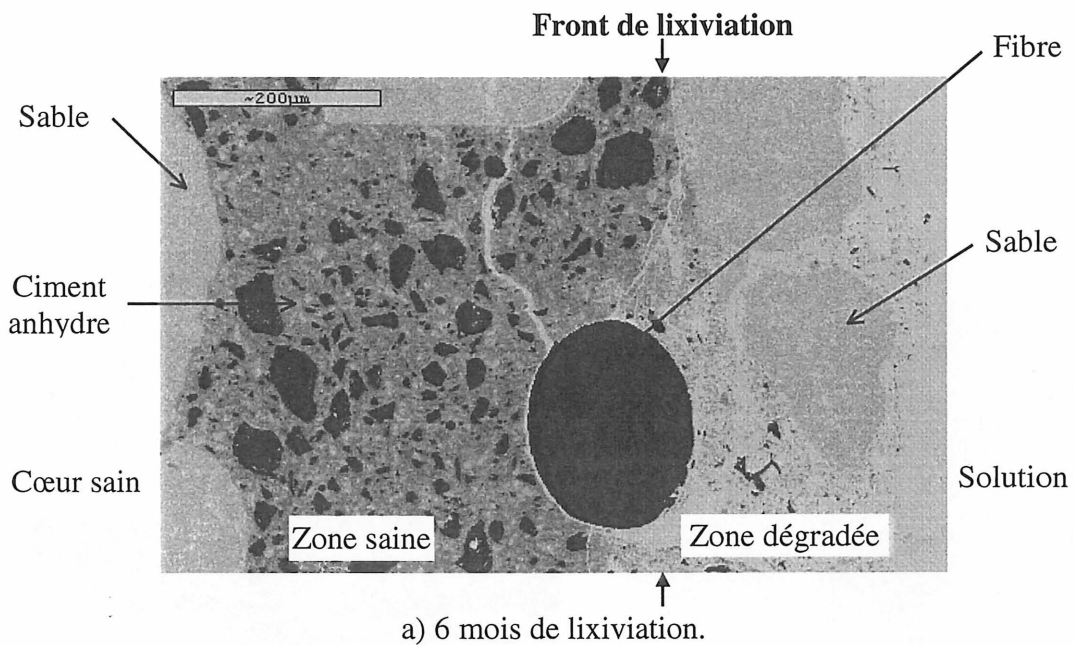


Figure 2-1 : Microstructure du BPR après lixiviation (sections polies).

En polarité inverse, plus le numéro atomique de l'élément est élevé, plus celui-ci apparaît foncé. Ainsi, le ciment anhydre et les fibres ressortent en noir. On remarque l'absence d'anhydres dans la zone dégradée. Le front de lixiviation avance de façon homogène dans le matériau, sans tenir compte des fibres et des granulats. En effet, dans la Figure 2-1 a), une moitié de la fibre est en zone saine et l'autre moitié en zone dégradée. Il en va de même pour le grain de sable central de la figure b). Quelques fissures apparaissent, mais comme l'échantillon a été déshydraté par cryosublimation avant son passage au MEB, il peut s'agir d'un artefact de préparation.

Afin de mettre en évidence ce qui se passe au niveau de la fraction de pâte, la Figure 2-2 présente une section polie de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation.

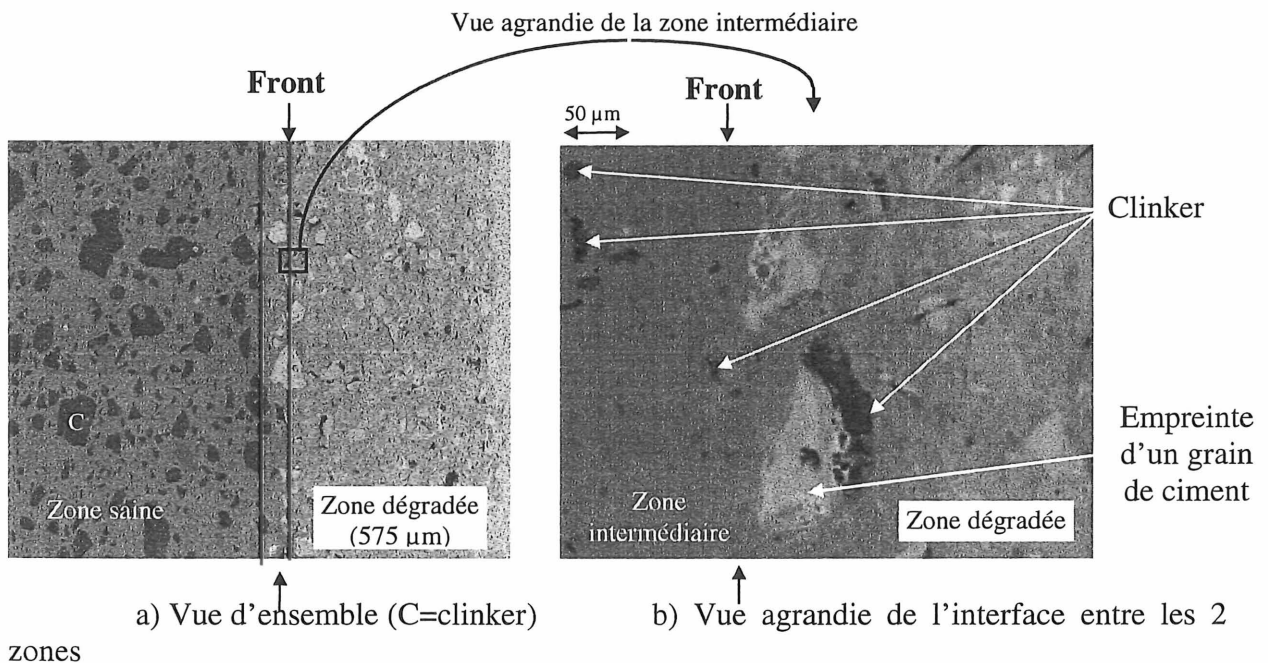


Figure 2-2 : Section polie de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation.

Le front de lixiviation délimitant la zone dégradée apparaît clairement, en l'absence de fibre et de granulat. La Figure 2-2 b) représente l'interface entre les deux zones, là où une zone intermédiaire semble exister (entre les traits bleu clair). Il apparaît que la pâte conserve l'empreinte des grains de ciment et que la disparition du clinker dans la zone dégradée n'est pas totale, certaines « taches » noires subsistant. Cet agrandissement montre que la zone intermédiaire est homogène et de la même teinte que la zone saine, mais contient peu ou pas de grains de clinker. Cette zone intermédiaire se manifeste de façon encore plus évidente dans la pâte THP du LCPC comme le montre la Figure 2-3. Il semble même qu'il y ait deux zones intermédiaires distinctes ; l'une contenant très peu de grains anhydres et l'autre contenant seulement de gros grains de clinker.

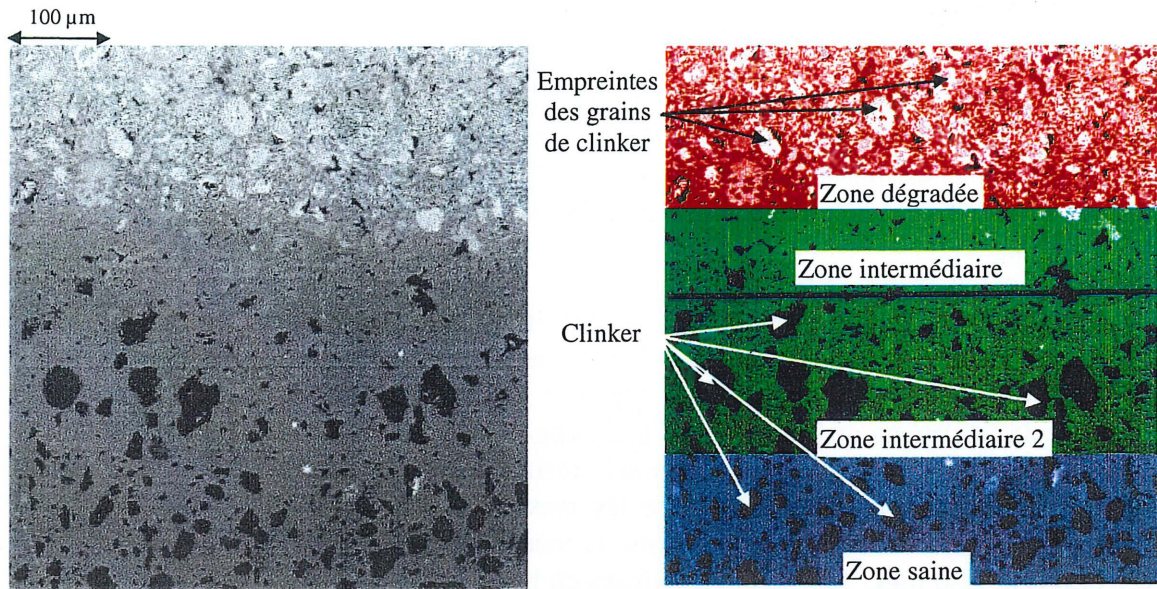


Figure 2-3 : Section polie de la pâte THP après 7 mois de lixiviation.

Les images en électrons rétrodiffusés ont également été utilisées pour déterminer le degré d'hydratation. La méthode employée est celle décrite par MOURET et coll. (1997). A partir d'une image en polarité inverse (Figure 2-4), les pixels correspondant au ciment anhydre (noir) sont comptés. En supposant que les grains de ciment sont répartis de façon isotropique dans la pâte, les règles de la stéréologie stipulent que la fraction surfacique est équivalente à la fraction volumique. Le degré d'hydratation se calcule donc par l'équation suivante :

$$\alpha = 1 - \frac{A}{\Gamma_0} \quad (\text{Equation 2-1})$$

avec A : fraction surfacique de ciment anhydre résiduel dans l'échantillon
 Γ_0 : fraction volumique initiale de grains de ciment dans la pâte fraîche

Ce calcul doit être effectué sur au moins dix images afin d'obtenir une statistique satisfaisante.

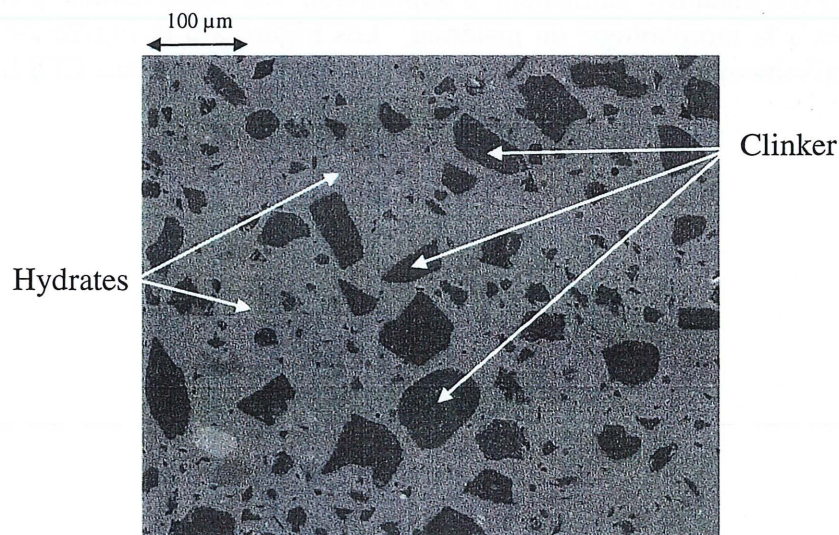


Figure 2-4 : Section polie de la pâte CFS saine.

Les degrés d'hydratation ont été évalués à 45% pour la pâte CFS ($A=26\%$ et $\Gamma_o=47\%$) et à 57% pour la pâte C ($A=26\%$ and $\Gamma_o=61\%$). Le degré d'hydratation de la pâte THP (mesuré de façon similaire) est donné dans la thèse de BAROGHEL-BOUNY : 43% [BAROGHEL-BOUNY, 1994]. Nous supposons que le BPR possède le même degré d'hydratation que sa matrice, la pâte CFS.

Les épaisseurs dégradées à chaque échéance ont été mesurées sur les photos MEB. Pour les pâtes, la couche dégradée a également été mesurée au pied à coulisse au sortir de la cuve de lixiviation. Cette mesure n'était pas possible avec le BPR, car le sable et les fibres empêchent le grattage de la couche attaquée. En effet, l'épaisseur de la couche dégradée est déduite à partir de la mesure de l'épaisseur du cœur sain restant. Le Tableau 2-1 rassemble les résultats obtenus. Une moyenne a été faite entre les mesures au pied à coulisse et au MEB. Par exemple, pour la pâte CFS lixiviée 6 mois, la mesure au MEB donnait 1,10 mm et celle au pied à coulisse 1,20 mm. Les plaquettes mises en lixiviation faisaient 4 mm d'épaisseur.

Tableau 2-1 : Epaisseurs dégradées ($\pm 0,05$ mm).

	3 mois	6 mois	12 mois	18 mois
BPR	0,80	1,18	1,68	1,88
CFS	0,80	1,15	1,50	1,85
C	2,00	2,65	3,78	100% dégradée

Le BPR et la pâte CFS se dégradent à la même vitesse. Tel qu'observé au MEB, il semblerait donc que les fibres, le sable et le quartz broyé n'influent pas sur la cinétique de lixiviation. Nous pouvons donc supposer que le BPR et sa matrice sont régis par les mêmes équilibres chimiques.

2.2 Images en électrons secondaires

Les électrons secondaires permettent d'approfondir les observations précédentes, car ils donnent accès à la morphologie du matériau. Les Figure 2-5 et Figure 2-6 sont des photos prises respectivement dans la zone saine et la zone dégradée de la pâte CFS lixiviée 12 mois.



Figure 2-5 : Pâte CFS lixiviée 12 mois, zone saine.

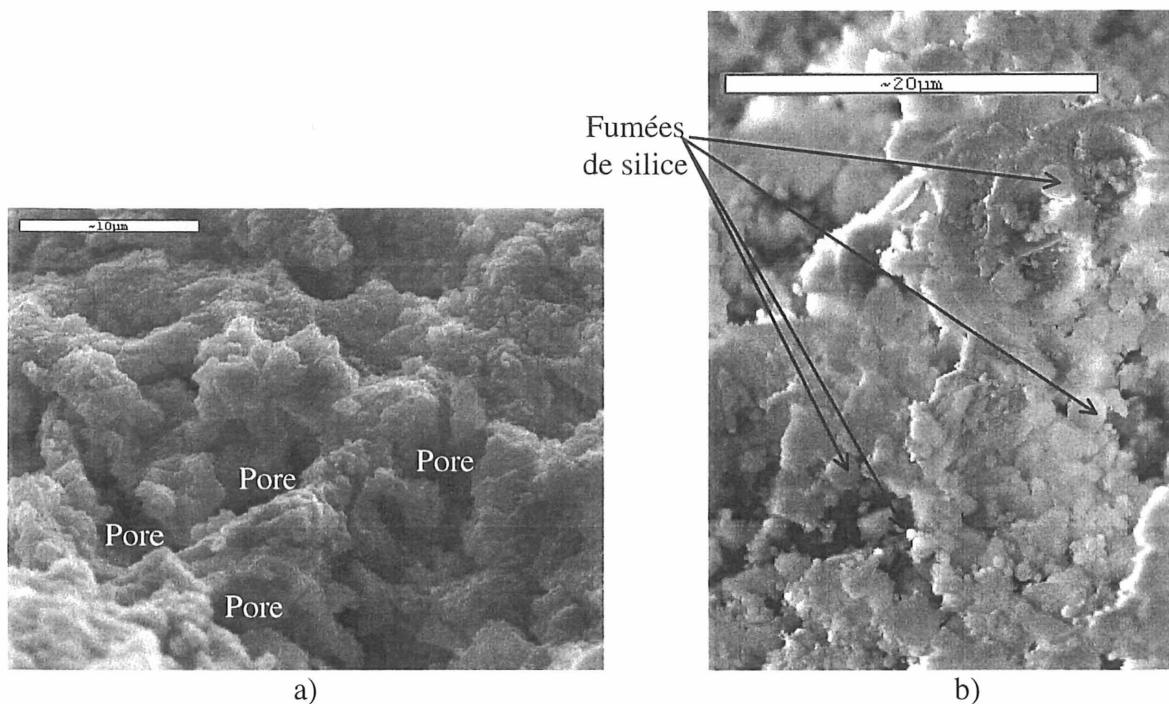


Figure 2-6 : Pâte CFS lixiviée 12 mois, zone dégradée.

La zone saine est à l'image du matériau avant lixiviation : très dense et très compacte. La disparition des grains de clinker dans la zone dégradée crée une ouverture de la porosité. La

Figure 2-6 b) permet de voir que la fumée de silice en excès n'est pas lixiviée dans la zone dégradée, contrairement au ciment.

2.3 Conclusion

Les observations en électrons rétrodiffusés ont permis de voir clairement la couche dégradée et d'en déterminer l'épaisseur à chaque échéance de lixiviation. La limite du front de dégradation n'est pas influencée par la présence de sable ou de fibres. En effet, le BPR et sa matrice se lixivient à la même vitesse. Les grains de ciment anhydre disparaissent dans la zone dégradée. Enfin, le degré d'hydratation a pu être calculé par analyse d'images.

Les électrons secondaires ont permis de voir la porosité créée par le départ des composés anhydres dans la zone dégradée. La fumée de silice en excès n'est pas affectée par la lixiviation, contrairement au ciment.

3. MINÉRALOGIE

Selon ADENOT, la couche dégradée est constituée de plusieurs zones à minéralogie constante (Figure 4-3, chap. 1). Ces zones sont visibles à l'œil nu et se différencient par leurs duretés lors du grattage. L'épaisseur de ces diverses zones a ainsi été mesurée au pied à coulisse et une aliquote de chacune a été prélevée pour analyse minéralogique par diffraction des rayons X. Cela permet de connaître les phases cristallines présentes. Lorsque la quantité de poudre extraite était insuffisante pour remplir le porte-échantillon habituel (PVC), un porte-échantillon spécial composé d'une platine de silicium permettant l'analyse de très faibles quantités a été utilisé. Le BPR n'a pas été étudié en DRX, d'une part à cause des difficultés de grattage (présence de sable et de fibres), et d'autre part, à cause du quartz qu'il contient. En effet, celui-ci masque les raies des autres composés (voir chap. 2, section 3.3). Seules les matrices C et CFS ont donc été analysées.

3.1 Diffractogrammes de base

Il est utile de connaître le diffractogramme des matériaux composant les matrices cimentaires. Celui de la fumée de silice est présenté au chapitre 2 (Figure 3-2). La Figure 3-1 montre celui du ciment.

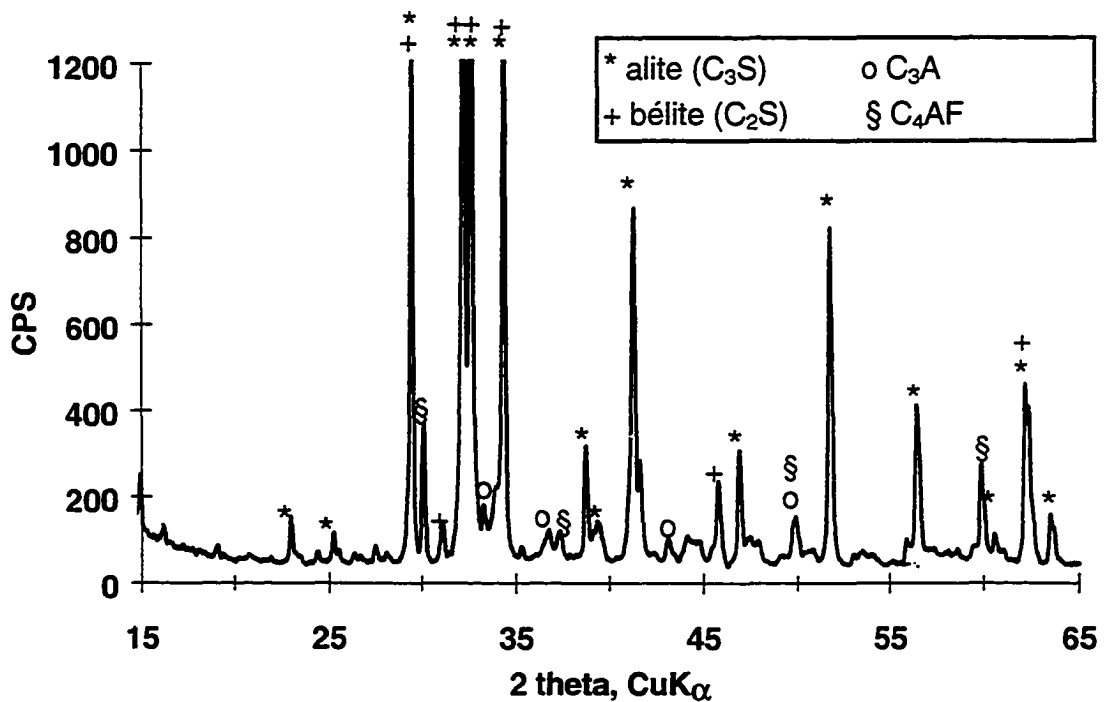


Figure 3-1 : Diffractogramme du ciment.

Les Figure 3-2 et Figure 3-3 présentent respectivement les diffractogrammes des échantillons témoins (avant lixiviation) CFS et C.

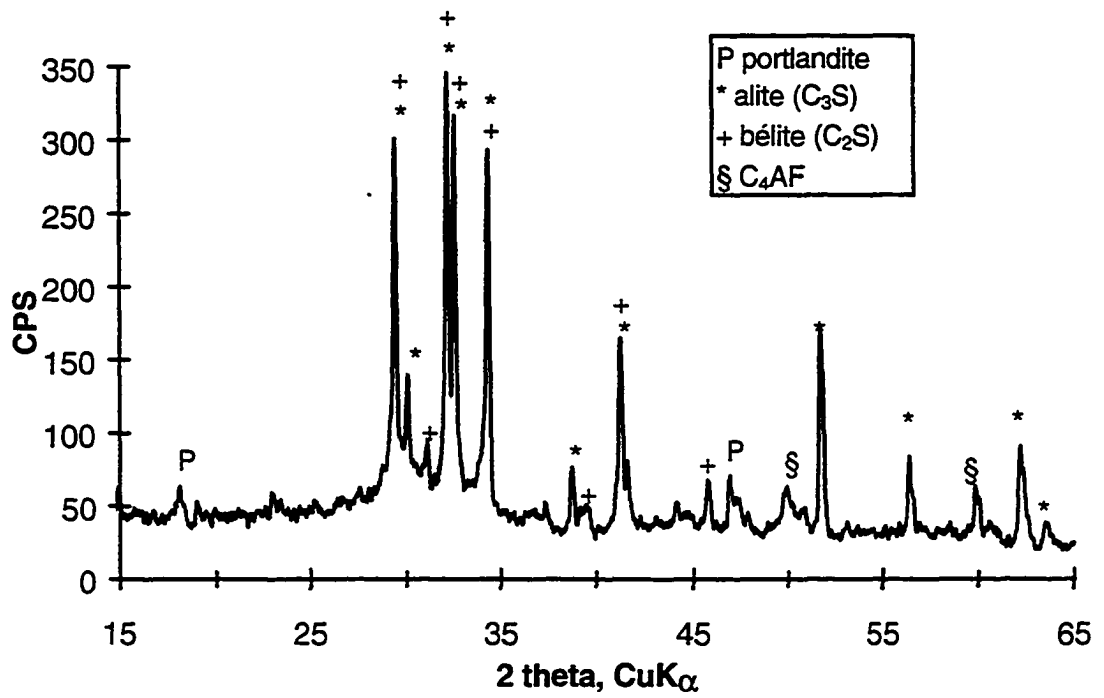


Figure 3-2 : Diffractogramme de la pâte CFS avant lixiviation.

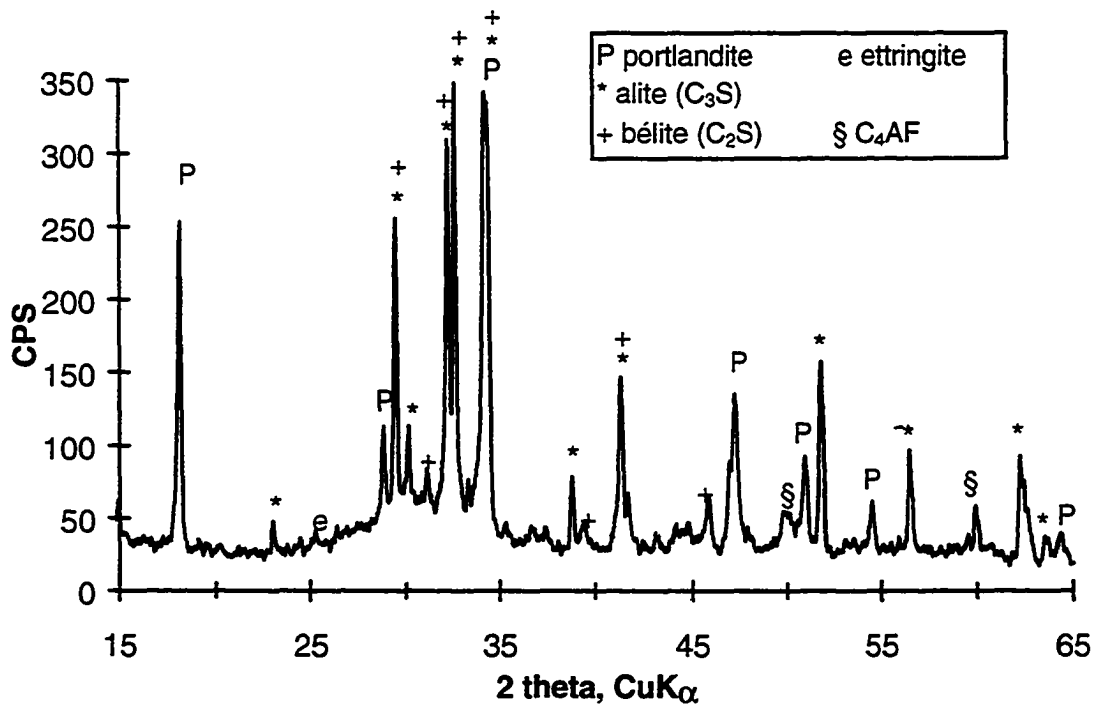


Figure 3-3 : Diffractogramme de la pâte pure C avant lixiviation.

3.2 Présentation des résultats

La zonation obtenue sur une demi-plaquette a été représentée pour chaque échéance de lixiviation (sans tenir compte de l'échelle). Il s'agit bien de zones à minéralogie constante typiques d'un régime de dégradation contrôlé par la diffusion et pour lequel l'équilibre chimique local est respecté (modèle d'ADENOT). Les Figure 3-4 à Figure 3-7 concernent la pâte CFS tandis que les Figure 3-8 à Figure 3-10 se rapportent à la pâte pure C. L'échéance 18 mois n'existe pas pour la pâte pure car la plaquette était entièrement dégradée (absence de cœur sain). Un minéral inhabituel est décelé : la katoïte, de formule chimique $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$.

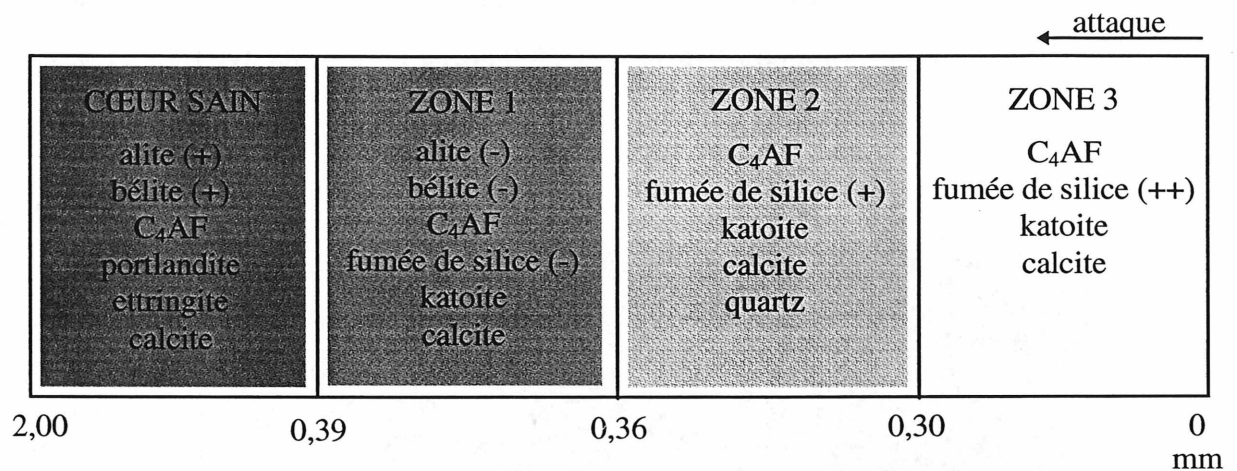


Figure 3-4 : Zonation de la pâte CFS après 3 mois de lixiviation (mm).

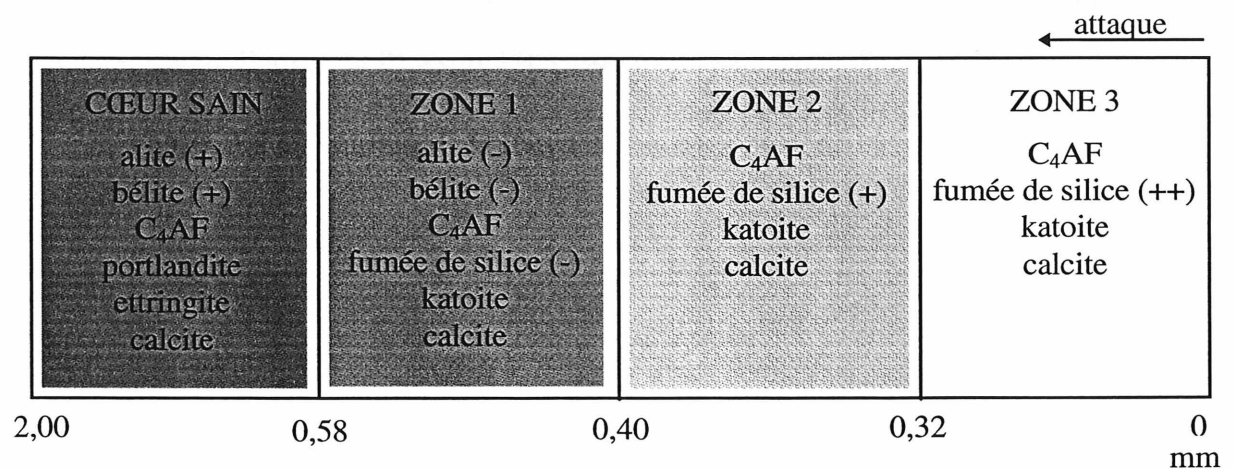


Figure 3-5 : Zonation de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation (mm).

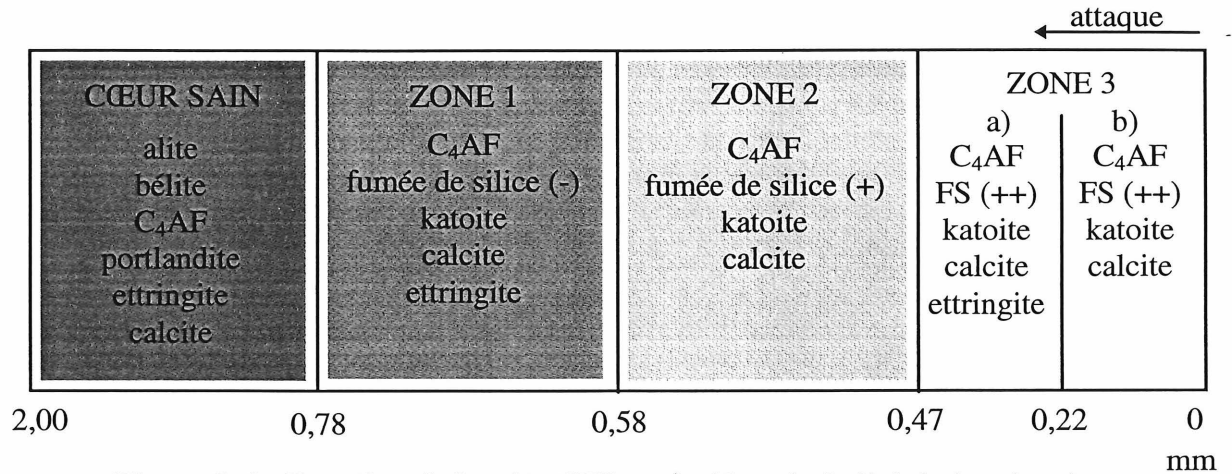


Figure 3-6 : Zonation de la pâte CFS après 12 mois de lixiviation (mm) .

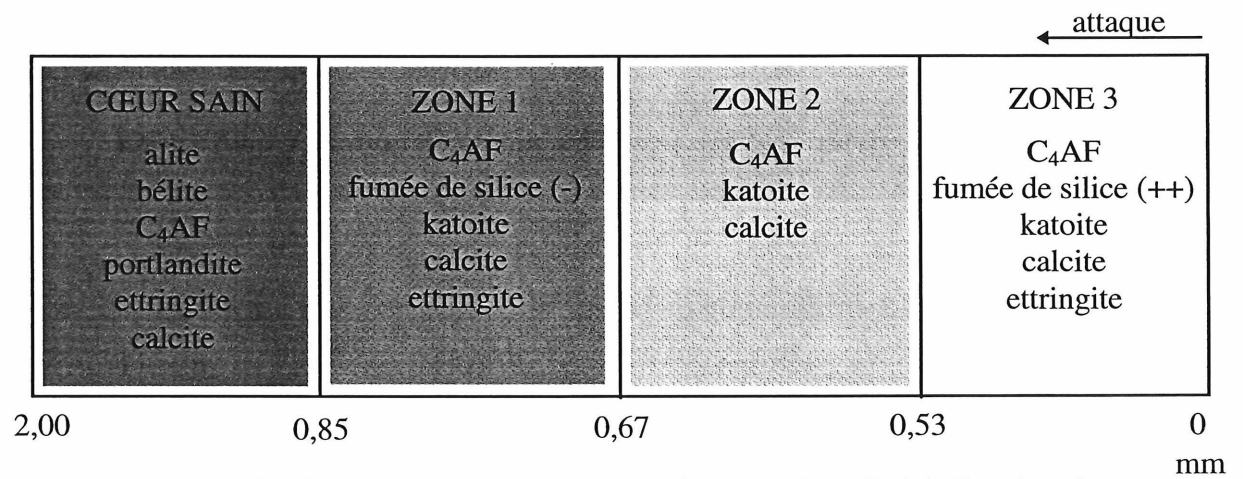


Figure 3-7 : Zonation de la pâte CFS après 18 mois de lixiviation (mm).

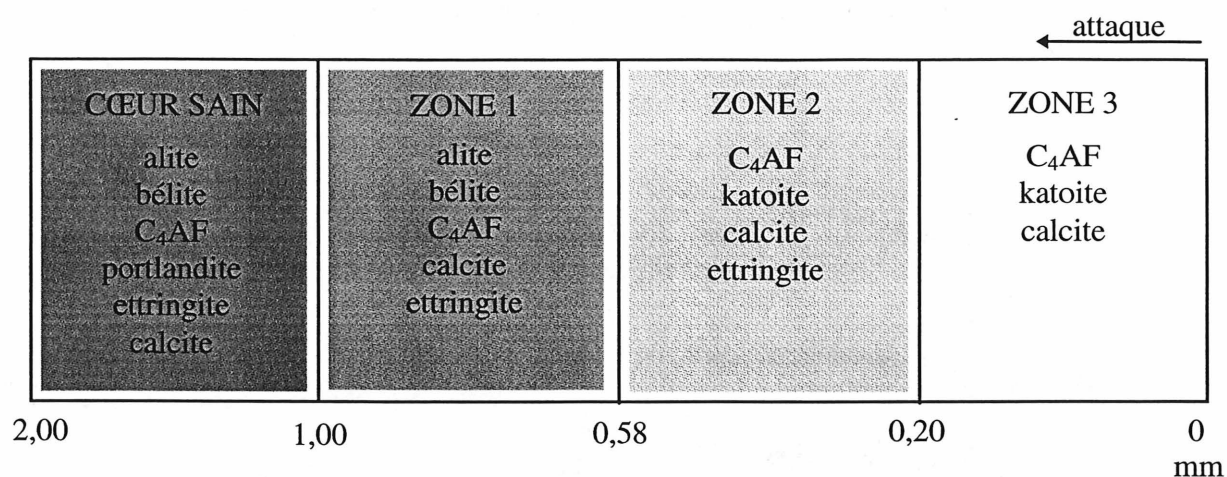


Figure 3-8 : Zonation de la pâte pure C après 3 mois de lixiviation (mm).

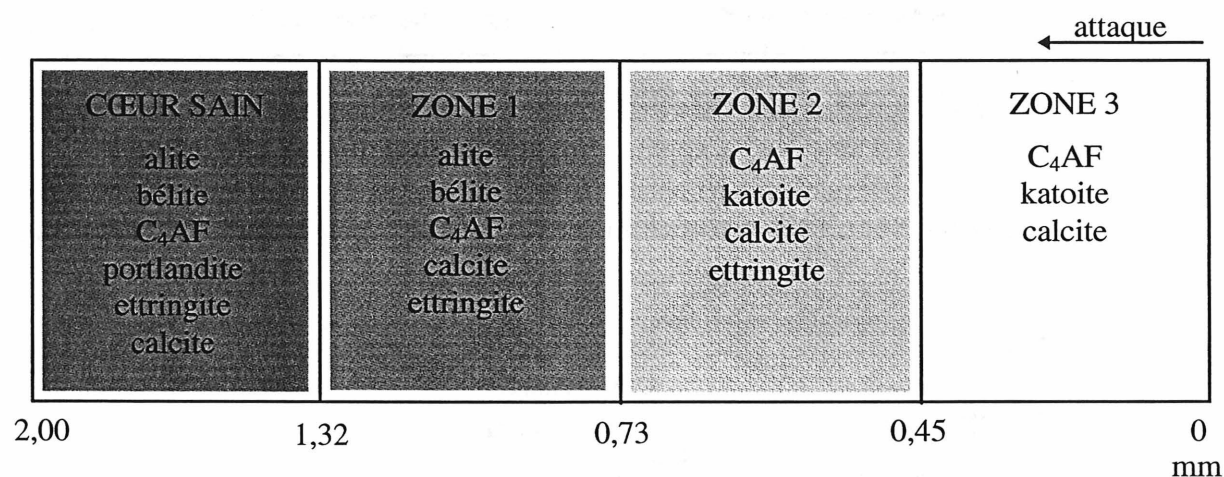


Figure 3-9 : Zonation de la pâte pure C après 6 mois de lixiviation (mm).

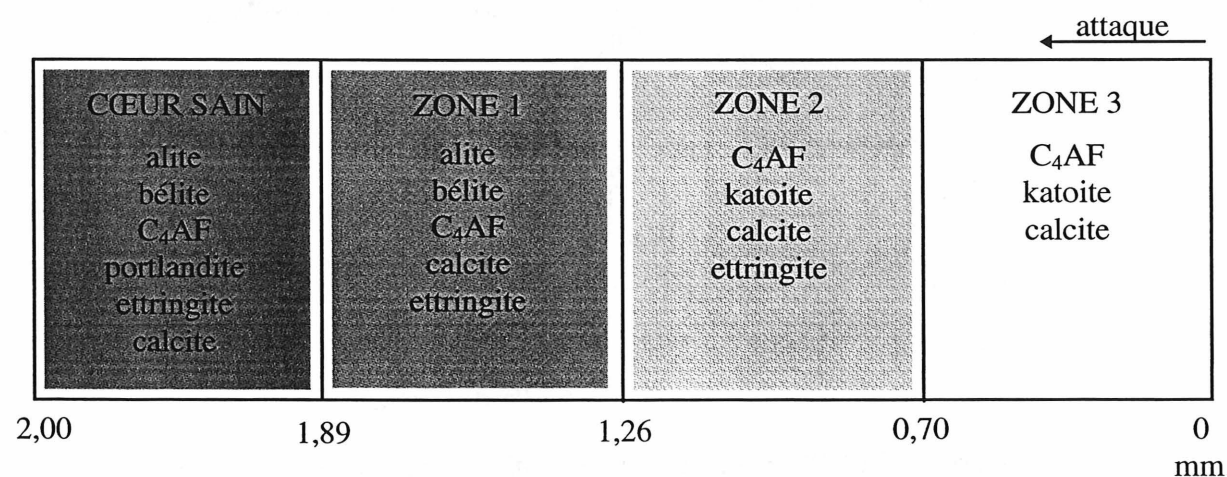


Figure 3-10 : Zonation de la pâte pure C après 12 mois de lixiviation (mm).

Afin de visualiser l'évolution des phases dans les différentes zones, les Figure 3-11 et Figure 3-12 montrent les diffractogrammes des pâtes CFS et C respectivement, après 6 mois de lixiviation.

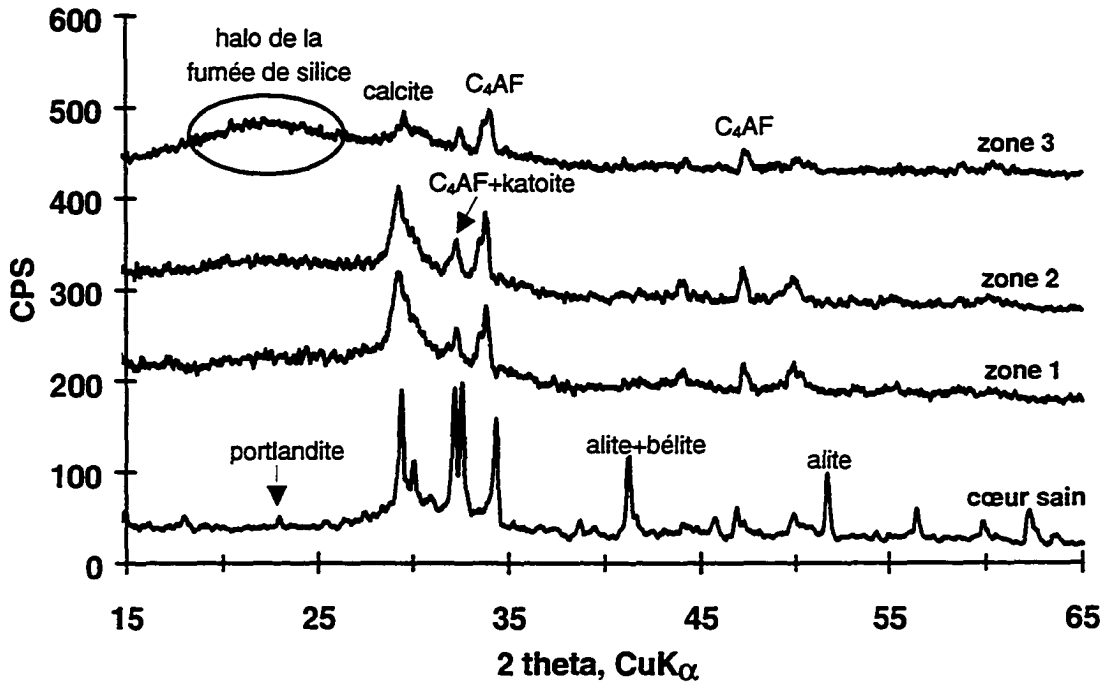


Figure 3-11 : Diffractogramme de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation.

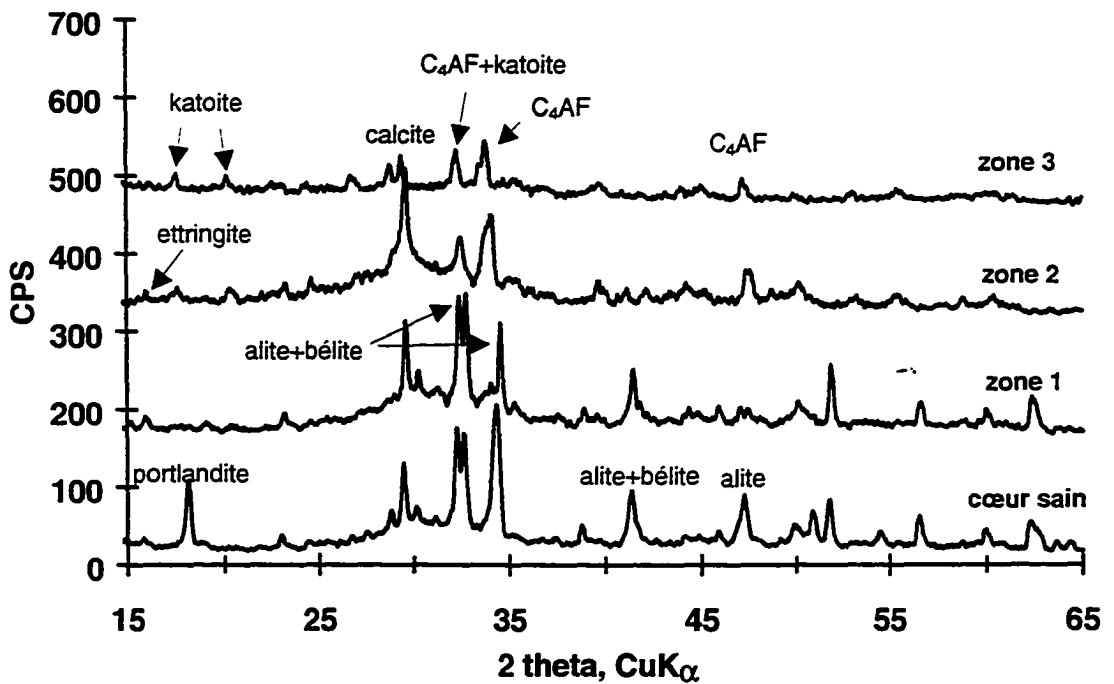


Figure 3-12 : Diffractogramme de la pâte pure C après 6 mois de lixiviation.

L'ettringite de même que la katoite sont difficiles à repérer à cette échelle. La Figure 3-13 présente donc un agrandissement de la zone 2 de la pâte pure C afin de mettre ces pics en évidence.

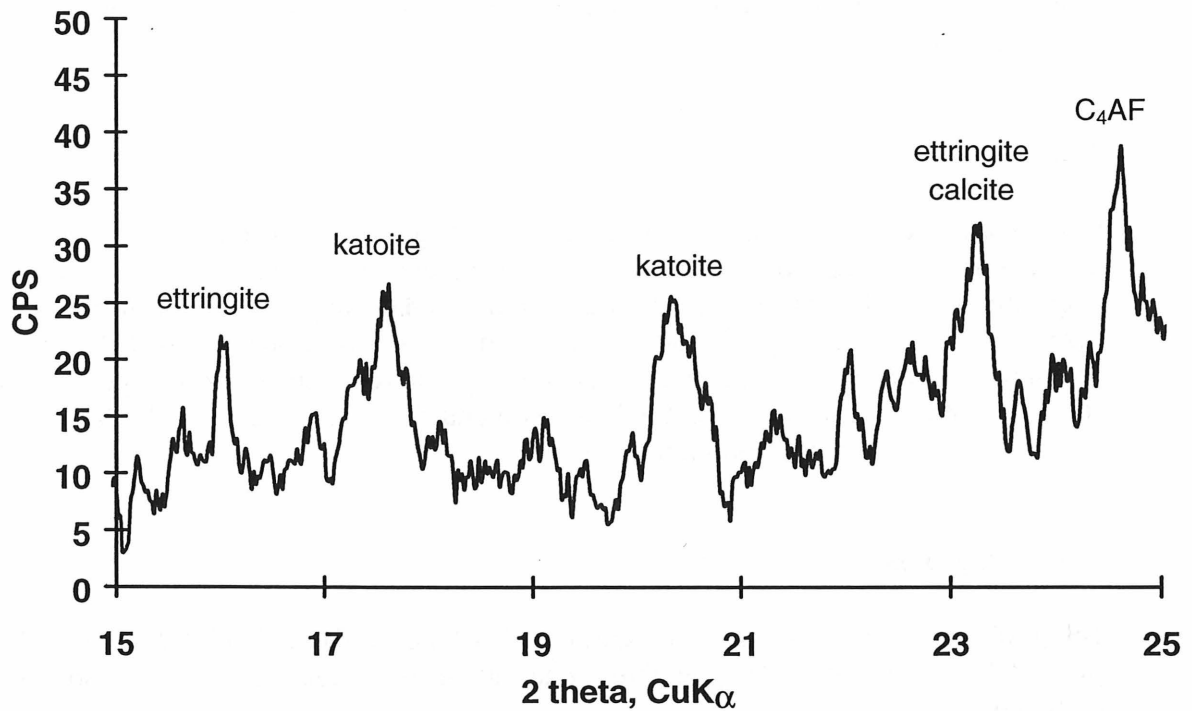


Figure 3-13 : Agrandissement de la zone 2 de la pâte pure C.

En dernier lieu, la Figure 3-14 présente (à titre comparatif) la zonation obtenue sur la pâte THP du LCPC après 7 mois de lixiviation.

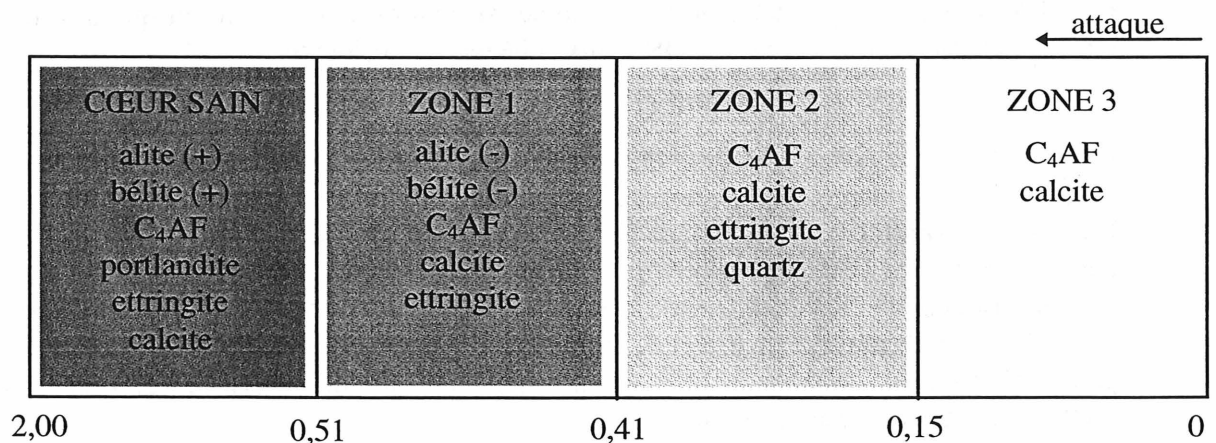


Figure 3-14 : Zonation de la pâte THP après 7 mois de lixiviation (mm).

3.3 Analyse des résultats

Dans un premier temps, l'analyse portera sur les spectres de diffraction des rayons X (Figure 3-11 et Figure 3-12).

3.3.1 Cœur sain

Les caractéristiques du cœur sain sont les mêmes que celles de l'échantillon témoin (avant lixiviation). Il s'agit donc bien d'un cœur inattaqué, ce qui confirme l'hypothèse de l'équilibre local. La portlandite est à l'état de traces dans la pâte CFS contrairement à la pâte pure C. Cela s'explique par le fort dosage en fumée de silice dans les BPR (32,5% en masse de ciment). La portlandite est ainsi consommée par la réaction pouzzolanique. On remarque aussi la grande quantité de ciment anhydre contenu dans ces matériaux. Il s'agit même de la partie cristallisée la plus importante.

3.3.2 Portlandite

Tel qu'observé dans les études antérieures [REVERTEGAT et coll. (1992), ADENOT (1992), BOURDETTE (1994)], la première zone attaquée correspond à la dissolution de la portlandite.

3.3.3 Ciment anhydre

La microscopie électronique à balayage a mis en évidence le départ du ciment anhydre dans la couche dégradée. La DRX a précisé que ce sont les silicates (alite et bélite) qui disparaissent. Quant au C_3A , son hydratation est très rapide, si bien qu'il se trouve en quantité trop faible dans la pâte pour être détecté par DRX aux échéances considérées.

3.3.4 C_4AF

Le C_4AF ne semble pas affecté par la lixiviation. Le pic du C_4AF apparaît plus important dans la couche dégradée que dans le cœur sain. L'aire des pics de diffraction est liée à la concentration de la phase considérée dans l'échantillon. Or, comme le C_4AF ne se lixivie pas, il représente une part du matériau de plus en plus importante. FAUCON (1997) appelle ce phénomène « effet de matrice » (Figure 3-15). Il a d'ailleurs choisi le C_4AF comme étalon interne pour ses analyses quantitatives.

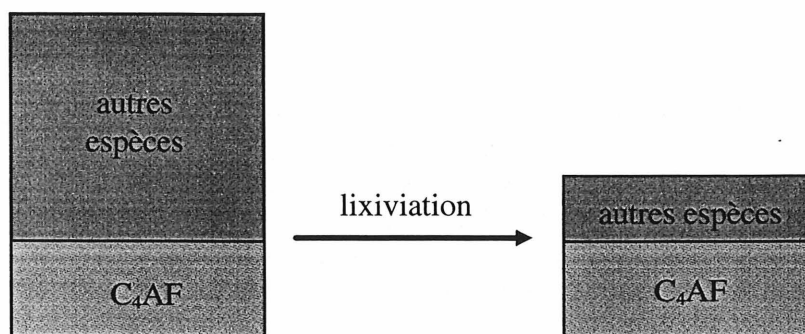


Figure 3-15 : « Effet de matrice » au cours de la lixiviation (d'après FAUCON, 1997).

La spectrométrie à dispersion d'énergie a permis de vérifier que les « taches » noires observées dans la couche dégradée au MEB en électrons rétrodiffusés (ERD) correspondent effectivement au C_4AF .

3.3.5 Fumée de silice

Tout comme le C_4AF , le halo de la fumée de silice semble « apparaître » au fur et à mesure de la lixiviation. Les observations au MEB ont montré que la fumée de silice était toujours présente dans la couche dégradée. Elle n'est donc pas attaquée par l'eau déminéralisée. Il se passe alors le même « effet de matrice » qu'avec le C_4AF .

L'un des principaux objectifs de cette étude sur le comportement à long terme des BUHP concerne le devenir des composés anhydres du ciment. On pourrait craindre en effet une hydratation tardive qui risquerait de fissurer le matériau. La disparition des silicates dans la couche dégradée pourrait bien être le fait de cette hydratation secondaire. Cependant, le halo de la fumée de silice dans cette même zone dégradée contredit cette hypothèse. En effet, l'hydratation des silicates produit de la portlandite. Cette portlandite devrait réagir à son tour avec la fumée de silice disponible pour former des C-S-H. Une diminution de la quantité de fumée de silice dans l'échantillon devrait alors être observée. Or, on constate justement l'inverse, à savoir que le halo de la fumée de silice apparaît de plus en plus clairement au fur et à mesure que le matériau est lixivié. Il semble donc que la fumée de silice représente une fraction massique plus importante dans la zone dégradée que dans la zone saine. De plus, les observations au MEB en électrons secondaires (ES) ont montré l'apparition d'une porosité supplémentaire dans la zone dégradée (Figure 2-6), laquelle n'existe pas dans le cœur sain. L'ordre de grandeur de cette porosité s'apparente à la taille des grains de ciment ($d_{50}=15\ \mu\text{m}$).

DELAGRAVE et coll. (1996) ont étudié la lixiviation en eau déminéralisée (pH 4,5 et 8,5) d'une pâte avec fumée de silice (6 % en poids de ciment) de $E/C=0,27$. Ces auteurs ont également observé par DRX une diminution du pic de C_3S (alite) et de $Ca(OH)_2$ (portlandite) avec le temps de dégradation. Après un an à pH=4,5, le C_3S et la portlandite ont complètement disparu de l'échantillon (4 mm d'épaisseur). Selon eux, il est fort probable que le calcium de l'alite ait été lixivié.

3.3.6 Katoite

La katoite fait partie de la famille des hydrogrenats, plus particulièrement des hydrogrossulaires. Elle a été mise en évidence pour la première fois à l'état naturel par PASSAGLIA et RINALDI (1984). Sa formule chimique est $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$. Sa cristallisation se produit à partir d'une solution hydrothermale riche en SiO_2 , Al_2O_3 et H_2O . Une pression relativement haute de vapeur d'eau et une température modérée ($<300^\circ\text{C}$) complètent ses conditions de formation.

La katoite (C_3ASH_4 en notation cimentière) est présente dans les pâtes dérivées du BPR, mais pas dans la pâte THP du LCPC. Comme le même ciment a été utilisé dans tous les cas, il semblerait que la formation de katoite résulte du traitement thermique appliqué après le démoulage, celui-ci fournissant les conditions thermodynamiques requises pour sa cristallisation. TAYLOR (1990) mentionne que ce type d'hydrogrenats est fréquent dans les matériaux cimentaires autoclavés. La katoite, tout comme le C_4AF et la fumée de silice, semble « apparaître » dans les zones lixiviées. Ce phénomène est sans doute lié encore une fois à l'effet de matrice. ADENOT (1992) et FAUCON (1997) avaient aussi constaté que la lixiviation n'affectait pas les hydrogrenats.

3.3.7 Zonation de la pâte lixiviée

Passons maintenant à l'analyse des Figure 3-4 à Figure 3-10 montrant la zonation. La première caractéristique observée est la présence de calcite en dépit des mesures préventives mises en œuvre lors de l'essai de lixiviation (bouillonnement d'azote). Cependant, il est étonnant que la carbonatation atteigne également le cœur sain. En effet, REVERTEGAT et coll. (1992) avaient observé un front de carbonatation à une profondeur de 0,4 mm sur une pâte pure de $\text{E/C}=0,37$ après 24 mois de lixiviation (carbonatation accidentelle). Le cœur sain de nos matériaux après lixiviation est presque toujours à plus de 0,4 mm de profondeur. Ce front était clairement identifiable lors de leurs analyses élémentaires avec la microsonde électronique. Nous verrons dans la section 5 que nous n'observons pas de pic de CaCO_3 semblable. BADOUX et coll. (1998) ont pour leur part mesuré une épaisseur de carbonatation de 0,3 mm sur une pâte pure de $\text{E/C}=0,38$ après lixiviation pendant 5 mois dans une eau **volontairement carbonatée**. En fait, il est possible que cette calcite se soit plutôt formée lors de la préparation des échantillons pour la DRX (prélèvement et broyage des différentes zones). Cette explication semble plus plausible qu'une carbonatation accidentelle durant la lixiviation.

Par ailleurs, pour chaque formulation, la minéralogie des différentes zones semble quasi constante à chaque échéance de lixiviation, seules les épaisseurs dégradées changent. La zone 1 correspond à la dissolution de la portlandite. La plupart du temps, l'alite et la bélite sont encore présentes dans cette zone. A l'œil nu, on ne voit pas la zone intermédiaire observée au MEB entre le cœur sain et la couche dégradée. Etant donnée sa très faible épaisseur (moins de 200 μm en général), il est fort probable qu'elle soit indiscernable dans la zone 1 ou dans le cœur sain.

Enfin, pour la pâte CFS lixiviée 12 mois (Figure 3-6), on note la présence inhabituelle d'ettringite dans la zone 3a. FAUCON et coll. (1998) proposent une interprétation de ce phénomène : la précipitation secondaire de phases due à la modification de l'équilibre

chimique local. Leur démonstration est basée sur l'exemple du monosulfoaluminate (AFm), mais s'applique également au cas de l'ettringite. La formule générale de la constante de solubilité de l'ettringite est donnée par l'équation suivante :

$$Ks = [Ca^{2+}]^w [Al(OH)_4^-]^x [OH^-]^y [SO_4^{2-}]^z \quad (\text{Equation 3-1})$$

La lixiviation entraîne la formation d'un gradient décroissant de $[Ca^{2+}]$ et $[OH^-]$ dans la solution interstitielle à partir du coeur sain vers la surface du matériau (voir chap. 1, section 4.2). Afin de respecter l'équilibre local, la concentration des autres ions du produit de solubilité de l'ettringite doit augmenter pour compenser ces diminutions. Ainsi, il se produit une augmentation locale de $Al(OH)_4^-$ et SO_4^{2-} . Etant donné que les ions diffusent de la partie la plus concentrée vers la moins concentrée, on assiste à des flux diffusionnels dans les deux sens et un maximum de concentration peut être atteint dans la zone dégradée (Figure 3-16). Cette diffusion des ions aluminates et sulfates vers l'intérieur du matériau peut engendrer la « re-précipitation » d'ettringite (Figure 3-16). La dissolution de la portlandite fournirait alors le calcium et les hydroxydes nécessaires à cette « re-précipitation ».

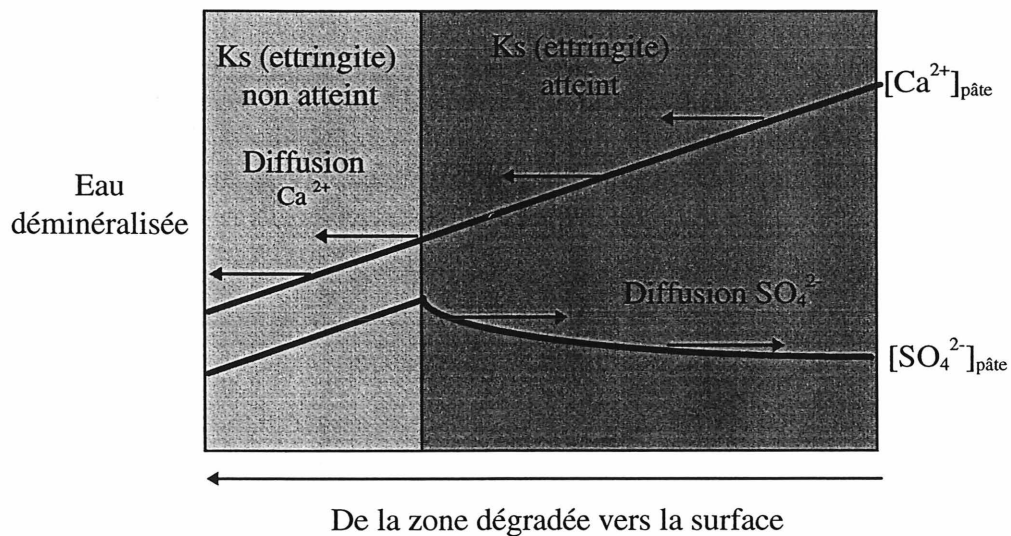


Figure 3-16 : Modèle proposé par FAUCON et coll. (1998) pour expliquer la précipitation d'ettringite dans la zone dégradée.

3.4 Conclusion

La DRX a permis de mettre en évidence la très faible quantité de portlandite contenue dans les BPR. C'est le fort dosage en fumée de silice qui permet d'éliminer la portlandite produite par l'hydratation primaire du ciment. Lors de l'attaque par l'eau déminéralisée, la fumée de silice ne se lixivie pas. Par contre, on assiste à la disparition des silicates du ciment (alite et bélite). On pourrait penser que ceux-ci s'hydratent lorsqu'ils entrent en contact avec la solution agressive. Toutefois, le fait que la quantité de fumée de silice dans la zone dégradée ne semble pas diminuer indique qu'il n'y a probablement pas de production supplémentaire de portlandite. La porosité supplémentaire observée au MEB en ES dans la couche dégradée tend à confirmer l'hypothèse de la disparition de C_3S et C_2S .

En revanche, le C_4AF n'est pas affecté par la lixiviation. Il apparaît de plus en plus distinctement dans la couche dégradée. Ce phénomène est dû à l'effet de matrice expliqué par FAUCON (1997). Au fur et à mesure que les autres composés sont lixiviés, la fraction de C_4AF dans l'échantillon augmente. Il se produit la même chose avec la fumée de silice et la katoite. Cette dernière fait partie de la famille des hydrogrenats et résulte vraisemblablement du traitement thermique appliqué au BPR après le démoulage. En effet, on ne la retrouve pas dans la pâte THP du LCPC qui a été curée de façon conventionnelle.

Enfin, dans la pâte CFS lixiviée 12 mois, on note la présence d'ettringite dans la zone 3a alors qu'elle est absente des zones 2 et 3b. Il s'agirait d'une précipitation secondaire résultant de la modification de l'équilibre chimique local. FAUCON et coll. (1998) ont observé des phénomènes semblables dans leurs études sur la lixiviation des matériaux cimentaires et les ont expliqué ainsi.

4. POROSITE

Cette section porte sur l'évolution de la porosité des matériaux suite au processus de lixiviation, en particulier la porosité engendrée par le départ des silicates du ciment dans la couche dégradée.

4.1 Porosimétrie à mercure

Rappelons que la porosimétrie par intrusion de mercure donne accès aux pores compris entre 200 et 0,003 μm environ. Les échantillons ont été déshydratés avant l'essai par lyophilisation afin d'endommager le moins possible leur microstructure (voir chap. 2, section 4.3.3).

4.1.1 Comparaison des différentes formulations

La Figure 4-1 présente la distribution des tailles de pores pour les formulations C, CFS, CFSQ, BPRSF et BPR témoins (avant lixiviation).

Toutes les formulations contenant de la fumée de silice présentent la même distribution poreuse. La très grande compacité de la microstructure du BPR est mise en évidence par l'absence de pic dans la courbe de distribution poreuse. On mesure ainsi une porosité totale de 3 % pour le BPR et de 4% pour sa pâte (CFS). Compte tenu de la précision de la méthode ($\pm 1 \%$), ces deux résultats s'équivalent. En fait, le BPR est un matériau tellement peu poreux qu'on se trouve aux limites de détection du porosimètre à mercure (voir annexe E).

Cette similitude entre BPR et CFS indique qu'il n'y a pas d'augmentation de porosité due à la présence d'éventuelles auréoles de transition à l'interface fibre ou granulat et pâte. D'ailleurs, RICHARD et CHEYREZY (1995) soulignent l'absence d'auréoles de transition dans les BPR grâce au fort dosage en fumée de silice et à la grande compacité du matériau.

Le pic de porosité observé entre 0,01 et 0,02 μm pour la pâte C se retrouve dans toutes les distributions poreuses de pâtes pures de ciment CPA, quel que soit leur rapport E/C. Il représenterait donc une caractéristique intrinsèque de la distribution poreuse de ces matériaux [BAROGHEL-BOUNY, 1994].

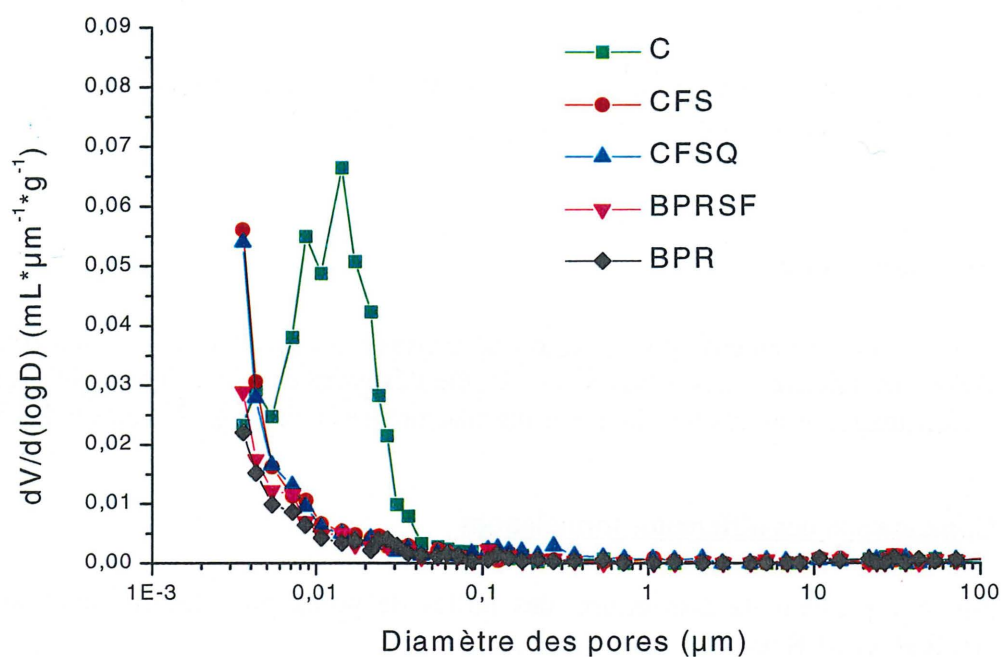


Figure 4-1 : Distribution des pores avant lixiviation.

La Figure 4-2 illustre la distribution des tailles de pores des cinq formulations après trois mois de lixiviation.

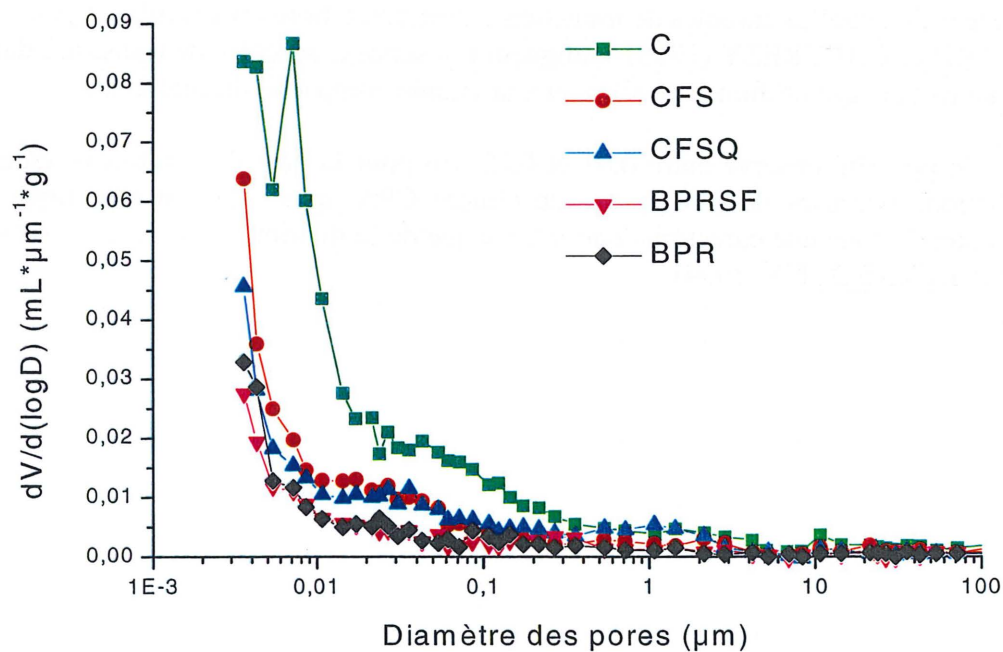


Figure 4-2 : Distribution des pores après trois mois de lixiviation.

On note une légère augmentation de porosité pour toutes les formulations. Les observations précédentes au MEB (Figure 2-6) ont montré que la disparition des grains de ciment anhydre (C_3S et C_2S) dans la zone dégradée entraînait une ouverture de la porosité. Il est vraisemblable que celle-ci est détectée par les mesures de porosimétrie au mercure.

Concernant la pâte pure C, il semblerait que le pic de l'échantillon témoin situé entre 0,01 et 0,02 μm ait disparu au profit de pores plus fins ($< 0,01 \mu m$). Il peut d'ailleurs sembler étonnant que l'augmentation de porosité mesurée sur toutes les formulations se situe majoritairement au niveau des pores inférieurs à 10 μm alors que la taille moyenne des grains de clinker est de 15 μm . Une explication possible réside dans la représentation des diamètres de pores donnée par la technique de porosimétrie à mercure. En effet, cette technique mesure le diamètre d'entrée des pores. Lorsqu'on se trouve en présence de pores de type « bouteille », c'est donc le diamètre du « goulot » qui est pris en compte. Par conséquent, le volume de petits pores se trouve surestimé. Etant donné la forte compacité du BPR, il est possible que de tels pores existent en grande quantité dans le matériau. Après lixiviation, les trous laissés par les grains de ciment ne sont sans doute pas connectés entre eux. Le mercure accède donc probablement à ces trous par une porosité plus fine.

Les formulations BPR et BPRSF présentent la même distribution de tailles de pores après lixiviation. Tel qu'observé précédemment au MEB (Figure 2-1 a), les fibres ne semblent donc pas influencer le processus de lixiviation. Toutefois, les formulations CFS et CFSQ apparaissent légèrement plus poreuses que ces dernières ; leur distribution poreuse restant cependant la même. Cela peut s'expliquer par la quantité de ciment anhydre résiduel dans chacune de ces formulations : 12 % pour BPR et 13 % pour BPRSF contre 21 % pour CFSQ et 25 % pour CFS (annexe D). Il y a donc plus de « matière lixiviable » dans CFSQ et CFS.

4.1.2 Résultats détaillés pour BPR, CFS et C

La mesure de porosimétrie au mercure s'effectue sur un cube de 10 mm d'arête découpé dans une plaquette après lixiviation (10 mm d'épaisseur). Ainsi, la mesure prend en compte la zone saine et la zone dégradée (Figure 4-3).

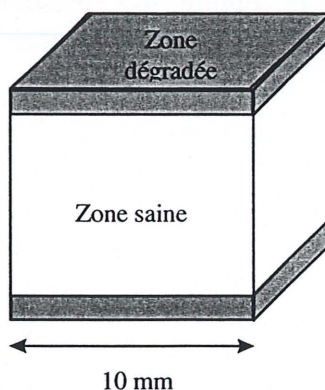


Figure 4-3 : Schéma d'un échantillon pour la porosimétrie à mercure.

En premier lieu, il convient de vérifier que le coeur sain des échantillons lixiviés possède les mêmes caractéristiques porales que le matériau témoin. Pour ce faire, il suffit d'enlever la

couche dégradée et de passer uniquement la zone saine en porosimétrie. Cette vérification s'est effectuée sur la formulation CFS aux échéances 3 et 12 mois (Figure 4-4).

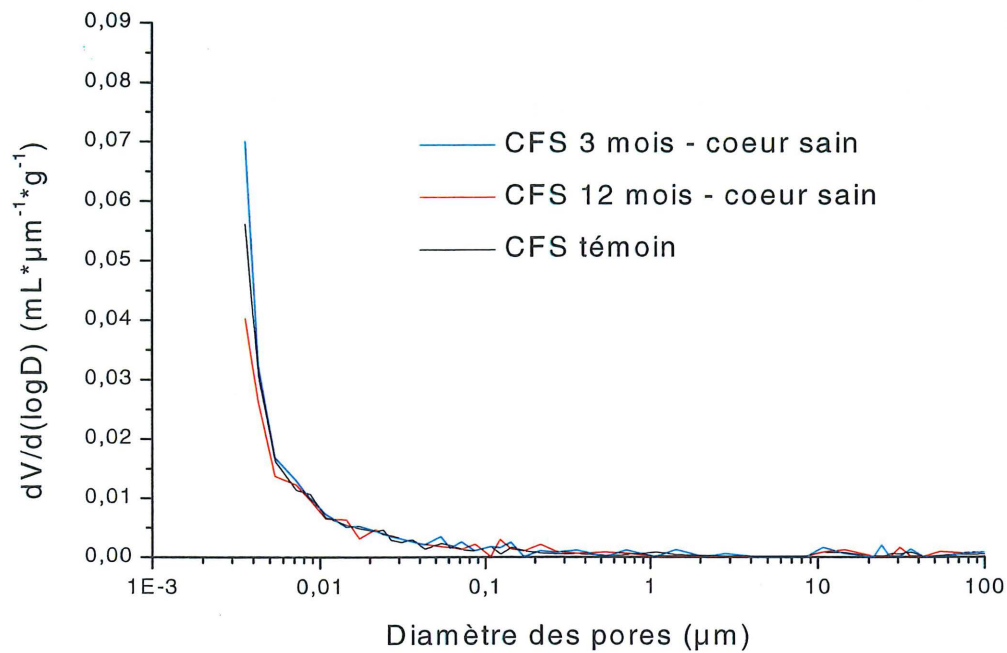


Figure 4-4 : Distributions poreuses du cœur sain et de l'échantillon témoin.

Tel qu'observé précédemment par DRX, le cœur sain présente les mêmes caractéristiques qu'un échantillon non lixivié.

Les différences observées dans la distribution poreuse avant et après lixiviation peuvent donc être attribuées à la zone dégradée.

Les Figure 4-5, Figure 4-6, et Figure 4-7 présentent les distributions poreuses des formulations BPR, CFS et C respectivement pour toutes les échéances de lixiviation.

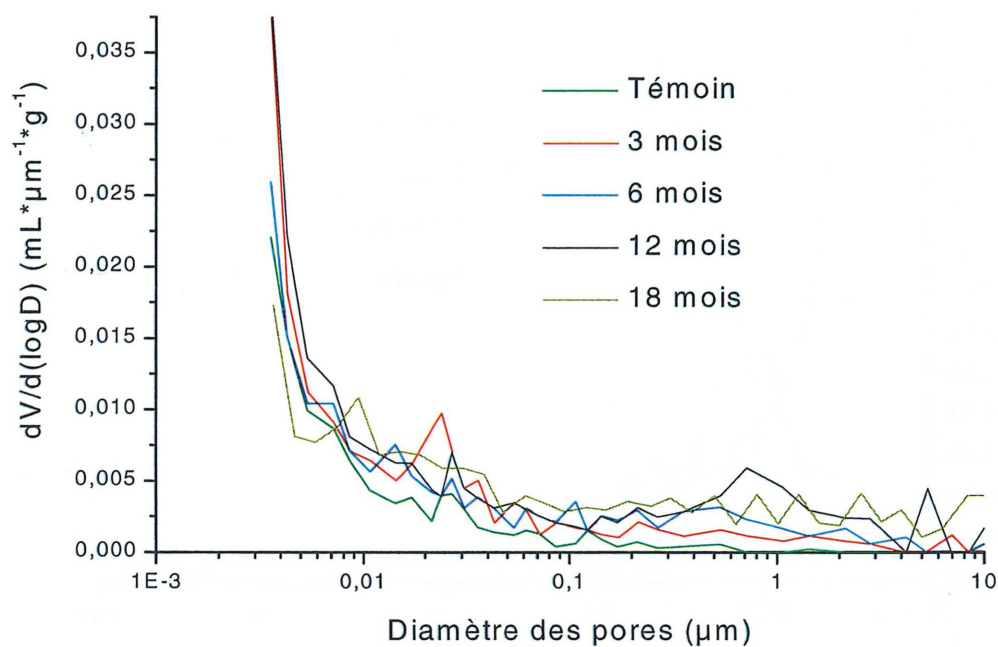


Figure 4-5 : Distributions poreuses du BPR aux différentes échéances de lixiviation.

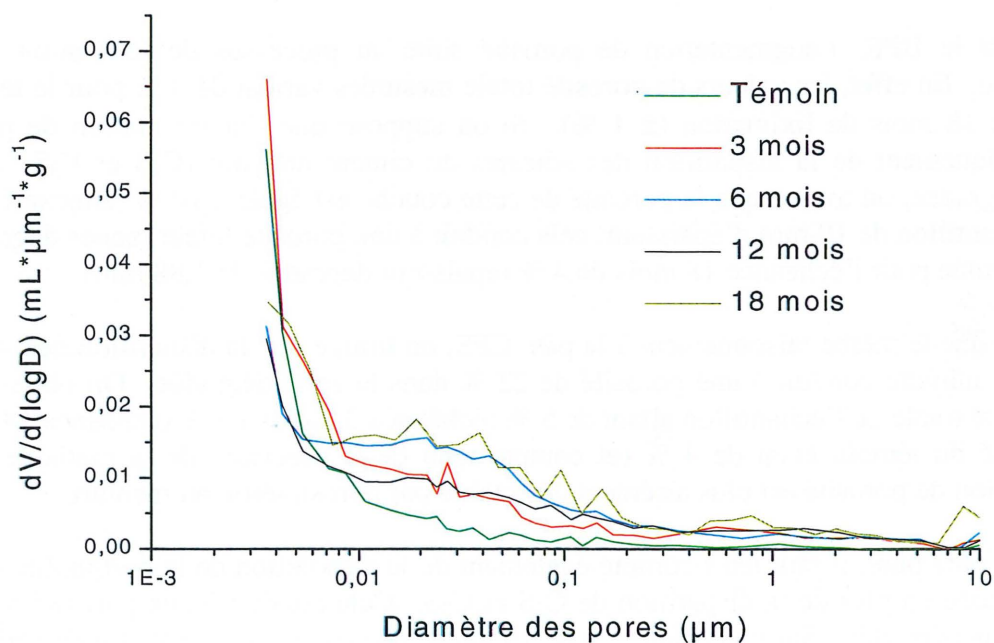


Figure 4-6 : Distributions poreuses de CFS aux différentes échéances de lixiviation.

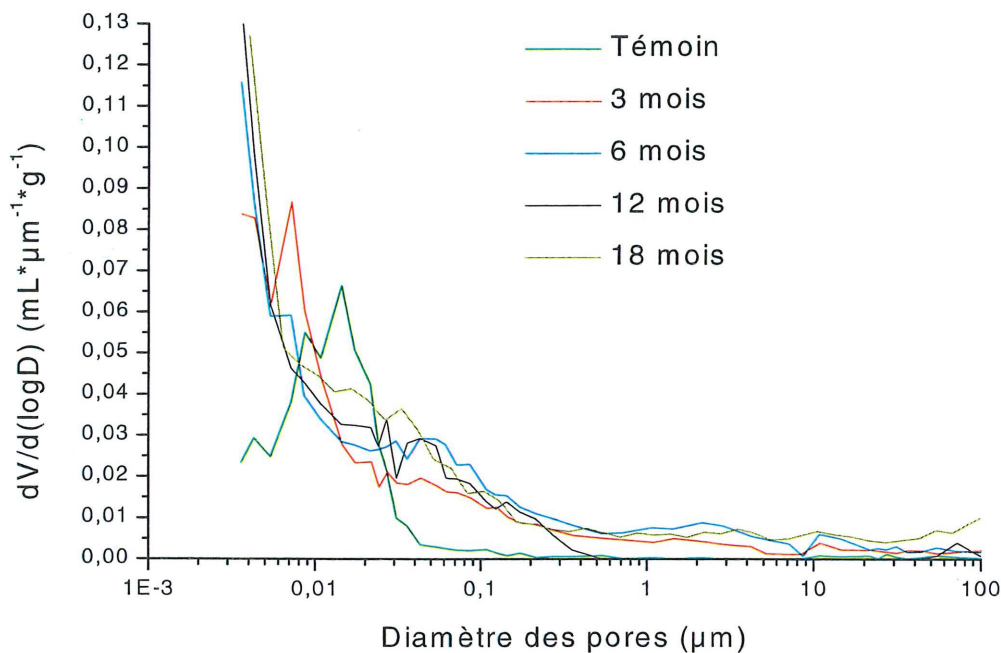


Figure 4-7 : Distributions poreuses de C aux différentes échéances de lixiviation.

Concernant le BPR, l'augmentation de porosité suite au processus de lixiviation semble négligeable. En effet, les valeurs de porosité totale mesurées varient de 3 % pour le témoin à 5 % après 18 mois de lixiviation (± 1 %). Si on suppose que l'augmentation de porosité résulte uniquement de la disparition des silicates du ciment anhydre (C_2S et C_3S) dans la couche dégradée, on trouve que la porosité de cette couche est égale à 10 % (annexe D). Or, sur un échantillon de 10 mm d'épaisseur, cela conduit à une porosité totale (zones dégradée et saine) calculée pour l'échéance 18 mois de 4 % (épaisseur dégradée de 1,88 mm).

Si on applique le même raisonnement à la pâte CFS, on trouve que la disparition des silicates du ciment anhydre conduit à une porosité de 22 % dans la zone dégradée. On obtient alors une porosité totale de l'échantillon allant de 5 % (échéance 3 mois) à 7 % (échéance 18 mois). La porosité du témoin étant de 4 % (et compte tenu de la précision de la méthode), cette augmentation de porosité est plus aisément détectable par porosimétrie au mercure.

Quant à la pâte pure, il faut tenir compte également de la dissolution de la portlandite dans la zone dégradée en plus de la disparition de C_2S et C_3S . Cela conduit à une porosité de 35 % dans la zone dégradée. Sur un échantillon de 10 mm d'épaisseur, la porosité totale varie ainsi de 16 % pour l'échéance 3 mois à 22 % pour l'échéance 18 mois.

Afin de confirmer les résultats de la porosimétrie à mercure, un calcul de la porosité engendrée par le départ de C_2S et C_3S dans la zone dégradée a été réalisé par analyse d'images MEB. Le principe est le même que celui utilisé pour calculer le degré d'hydratation [MOURET et coll., 1997]. Une variante du logiciel permet de déterminer la quantité de ciment anhydre (noir) dans chaque bande de 10 μm d'une image de la pâte CFS après 3 mois de lixiviation (Figure 4-8 a). La Figure 4-8 b) illustre la moyenne obtenue sur 10 images.

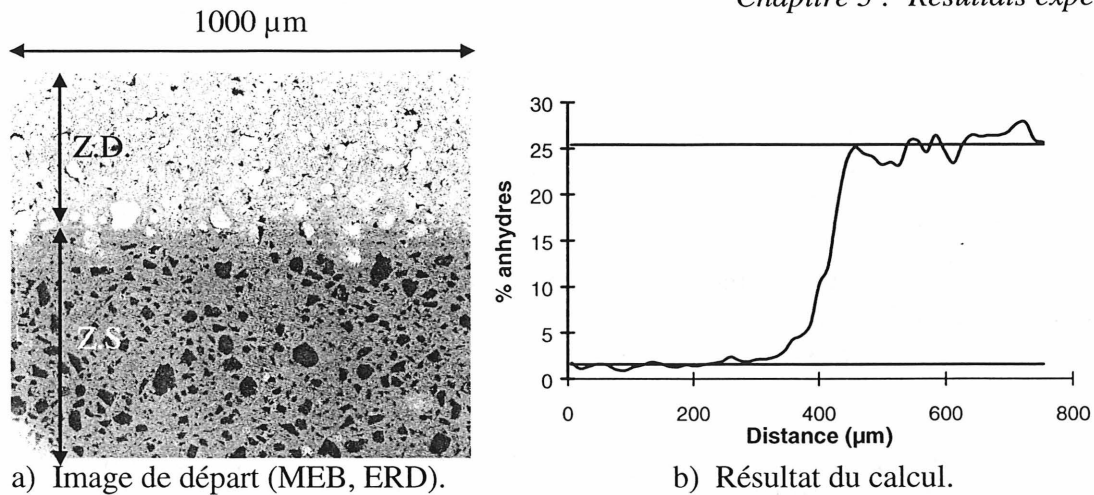


Figure 4-8 : Analyse d'images MEB.

La zone dégradée s'étend de 0 à 400 μm . On retrouve donc bien les 800 μm d'épaisseur dégradée (deux faces) mesurées précédemment pour l'échéance 3 mois (Tableau 2-1). Le pourcentage de ciment anhydre dans cette zone est de $3 \pm 1 \%$. Il passe brusquement à $25 \pm 1 \%$ dans la zone saine. Cela représente donc une augmentation de porosité de l'ordre de 22 %, soit environ le volume de C_2S et C_3S dans CFS (20 %).

4.2 AGLAE

La porosimétrie au mercure ne donne pas accès à la totalité de la porosité des hydrates ($< 0,003 \mu\text{m}$). La technique BET des isothermes de sorption / désorption de vapeur d'eau a donc été utilisée. AGLAE est un appareil qui automatise le procédé et permet d'obtenir les résultats dans un délai beaucoup plus court. Etant donné le coût important d'utilisation d'AGLAE et la disponibilité restreinte de l'appareil, seul le BPR a été testé, avant et après une lixiviation de trois mois.

La Figure 4-9 expose les résultats obtenus.

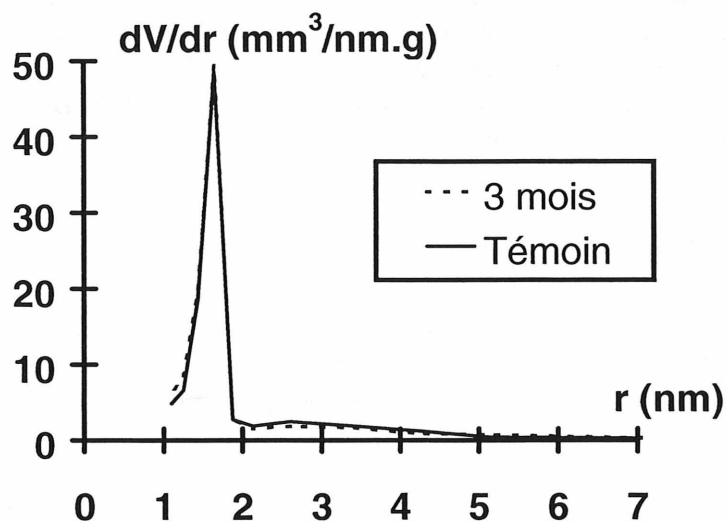


Figure 4-9 : Courbe de porosité BET du BPR [TORRENTI et coll. 1997].

Ces courbes ressemblent beaucoup à celle obtenue par SAUZEAT et coll. (1996) pour un BPR sans sable ni fibre par la technique BET de sorption / désorption d'azote (chap. 1, Figure 3-4). Un pic est trouvé à 1,6 nm avant et après lixiviation, ce qui correspond à la porosité des C-S-H [TAYLOR, 1986]. Sur la figure 3-4, le pic principal se trouve à 2,6 nm de **diamètre** (donc 1,3 nm de **rayon**). Un pic semblable avait déjà été trouvé dans une étude précédente de la porosité des BPR par Résonance Magnétique Nucléaire du proton [KORB et coll., 1997]. **Apparemment, la porosité intrinsèque des C-S-H demeure inchangée suite à la lixiviation.**

La Figure 4-10 compare la courbe de porosité du BPR à celle de la pâte THP tirée de la thèse de BAROGHEL-BOUNY [BAROGHEL-BOUNY, 1994].

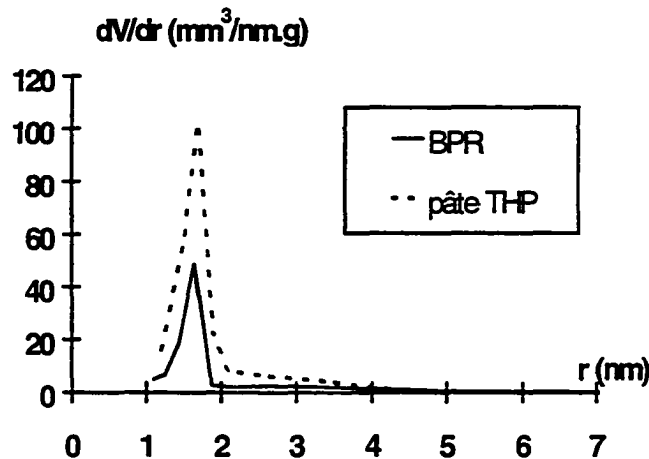


Figure 4-10 : Comparaison entre le BPR et la pâte THP.

Le pic des C-S-H se trouve exactement au même endroit pour les deux matériaux. Leur différence de hauteur peut s'expliquer par la quantité de matière liante contenue dans chaque formulation. En effet, le BPR contient 50% en volume de « pâte » : ciment, fumée de silice, eau, superplastifiant. Le reste est constitué de composants non poreux et inertes (sable, quartz broyé, fibres). Or, il y a justement un facteur 2 entre la hauteur du pic de la pâte THP et celui du BPR (100 vs 50). On peut donc en déduire que la pâte du BPR (CFS) et la pâte THP ont quasiment la même « nano » porosité.

4.3 Porosité volumique totale

A partir des mesures de porosimétrie à mercure couplées aux mesures de sorption / désorption de vapeur d'eau, il est possible de calculer la porosité totale du BPR. La technique BET donne un volume poreux total (pour les pores ≤ 40 nm) de $0,045 \text{ cm}^3/\text{g}$. La densité du BPR étant de 2,5, cela fait une porosité de 11 %. Par porosimétrie à mercure, on trouve un volume poreux total de $0,008 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour les pores > 40 nm, soit 2 % de porosité. La porosité totale du BPR mesurée par ces deux techniques est donc de l'ordre de 13%. Tel qu'observé par SAUZEAT et coll. (1996), la majeure partie du volume poreux des BPR se situe donc au niveau des nanopores.

4.4 Conclusion

Avant lixiviation, les mesures en porosimétrie au mercure illustrent la très grande compacité de la microstructure du BPR. Il n'y a pas d'augmentation de porosité due à la présence d'éventuelles auréoles de transition autour des fibres et des granulats. En revanche, la pâte pure classique montre un pic de porosité entre 0,01 et 0,02 μm qui n'existe pas dans les formulations contenant de la fumée de silice.

Après lixiviation, l'augmentation de porosité observée en porosimétrie au mercure pour le BPR et la pâte CFS correspond à la porosité engendrée par le départ de C_3S et C_2S dans la couche dégradée. Ce phénomène a été vérifié par une analyse d'images MEB sur la pâte CFS lixiviée 6 mois. Pour la pâte pure, la dissolution de la portlandite s'ajoute à celle des silicates anhydres dans la couche dégradée, ce qui cause un accroissement de porosité plus important pour cette pâte.

La porosimétrie par intrusion de mercure ne donnant pas accès à la porosité des hydrates, la technique BET de sorption / désorption de vapeur d'eau a été utilisée. Cette technique montre que la porosité intrinsèque des C-S-H demeure inchangée suite à la lixiviation.

Le couplage des deux techniques permet de calculer la porosité totale du BPR, soit 13 % : 2 % pour les pores supérieurs à 40 nm et 11 % pour les pores inférieurs. La majeure partie du volume poreux des BPR se situe donc au niveau des nanopores.

5. ANALYSES CHIMIQUES

5.1 Cartographies élémentaires

Lorsque la sonde du MEB est en mode balayage, il est possible d'obtenir la répartition des éléments sur une surface plane donnée. La Figure 5-1 montre les résultats obtenus pour la pâte CFS après 6 mois de lixiviation à l'interface zone saine - zone dégradée.

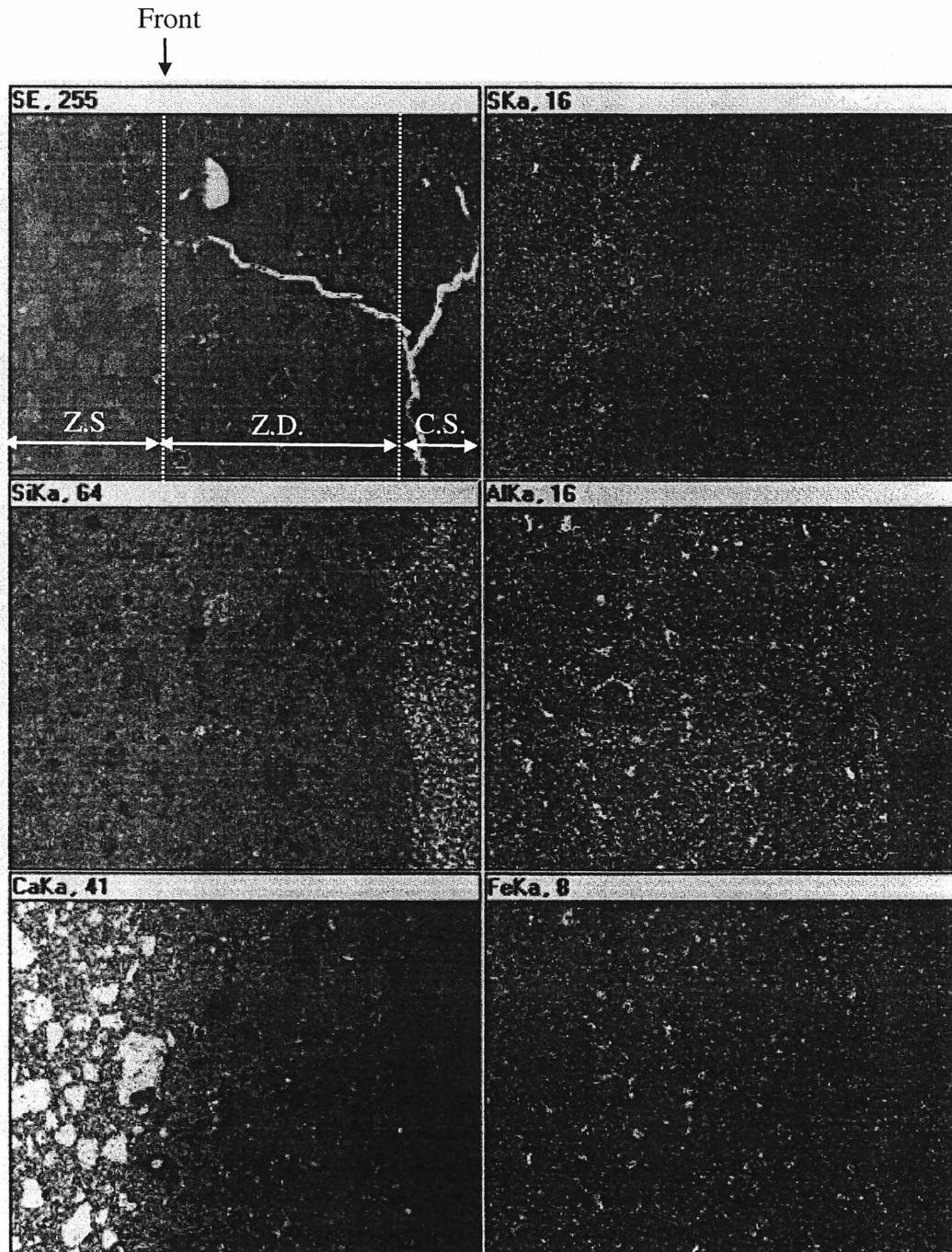


Figure 5-1 : Cartographie de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation.

La fenêtre dans le coin supérieur gauche représente la photo MEB de départ en ES. La zone saine se trouve à gauche. Au-dessous, sont représentées successivement la répartition du silicium et du calcium. A droite, on retrouve de haut en bas : soufre, aluminium et fer. Plus l'élément est présent en grande quantité, plus il apparaît clair. Ainsi, on distingue facilement les grains de ciment anhydre dans la zone saine qui ressortent très blancs dans la fenêtre du calcium. L'analyse du calcium permet de mettre en évidence trois zones (de gauche à droite):

- la zone saine riche en calcium ;
- la zone dégradée dans laquelle la majorité des grains de ciment ont disparu (trous noirs);
- la zone superficielle dans laquelle ne subsiste pratiquement plus de calcium (noire).

La photo de départ montre que cette troisième zone est fissurée. Bien qu'il puisse s'agir d'un artefact dû à la préparation de l'échantillon pour le MEB, cela indique qu'il s'agit d'une zone de plus grande faiblesse mécanique. On constate également que cette couche superficielle est très riche en silicium.

La cartographie met en lumière les points suivants :

- A l'exception de la zone superficielle, le silicium est réparti uniformément dans la pâte. Les grains de ciment anhydre (présents ou absents) apparaissent plus pauvres en Si (plus foncés) que le reste de la matrice. Cet élément permet difficilement de différencier la zone saine de la zone dégradée ;
- La zone saine est plus riche en soufre que la zone dégradée. Cet élément est réparti uniformément dans la zone dégradée y compris la couche superficielle ;
- On retrouve peu d'aluminium dans la couche superficielle. Par contre, il est réparti uniformément dans le reste de la pâte. On distingue les grains de C_4AF qui ressortent en blanc (confirmé par les résultats du fer). Le C_4AF est présent dans la zone saine et la zone dégradée. Ni l'aluminium ni le fer ne permettent de différencier la zone saine de la zone dégradée ;
- Le fer se répartit de façon homogène dans tout l'échantillon, que ce soit au niveau de la pâte ou du C_4AF .

5.2 Profils élémentaires

5.2.1 Formulation CFS

La microsonde a été utilisée afin de connaître la composition chimique de la pâte du BPR tous les 20 μm sur une ligne imaginaire partant du bord de l'échantillon dégradé jusqu'au cœur sain. La Figure 5-2 montre les résultats obtenus pour la formulation CFS après 6 mois de lixiviation. Les profils élémentaires des autres échéances de dégradation sont présentés à l'annexe F. La droite horizontale représente la concentration moyenne de l'élément étudié dans la zone saine. La courbe en trait plein illustre les pourcentages massiques en oxyde de chaque élément tels que donnés par l'analyse. Comme la zone dégradée est plus poreuse que la zone saine, la somme des éléments référencés est moindre. Par exemple, à 125 μm de distance, le total de tous les éléments est de 55 % alors qu'il est de 80 % en moyenne dans la zone saine. La courbe en pointillés représente donc les valeurs pondérées par rapport au total de la zone saine. Ainsi, les pourcentages obtenus pour chaque élément à 125 μm de distance ont été multipliés par 1,45 (80/55).

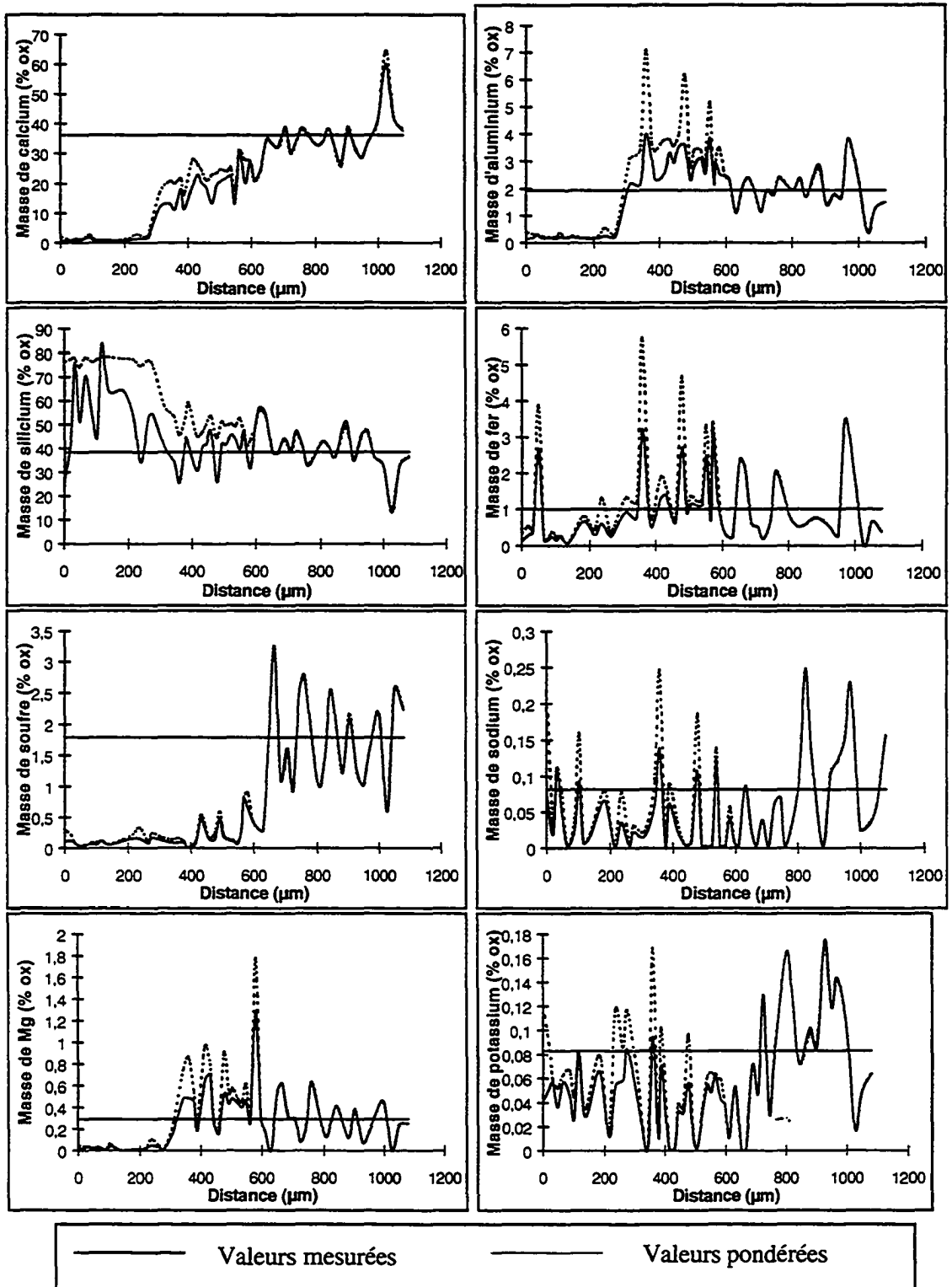


Figure 5-2 : Profils élémentaires de la pâte CFS lixiviée 6 mois (microsonde).

La très grande friabilité de la couche superficielle rend difficile son analyse. La plupart du temps, elle se détache du reste de l'échantillon. L'échéance 6 mois est la seule pour laquelle il a été possible de la conserver et de l'analyser. Son épaisseur est d'environ 200 μm . Tel

qu'observé précédemment sur la cartographie élémentaire (Figure 5-1), elle se caractérise par une forte concentration en silicium.

Les alcalins (sodium et potassium) sont présents en très faible quantité dans la pâte si bien que la précision de l'analyse chimique est insuffisante pour tirer des conclusions significatives. Il en va de même pour le magnésium.

L'épaisseur de la couche dégradée est facilement déterminée à partir des profils du soufre et du calcium. Elle est d'environ 600 μm (demi-échantillon). Cela confirme les mesures précédentes faites au pied à coulisse et au MEB (1,15 mm pour les deux faces dégradées).

Comme l'avaient démontré les études antérieures, le processus de lixiviation entraîne une décalcification de la pâte dans la zone dégradée. La Figure 5-3 présente l'évolution du rapport C/S qui en résulte.

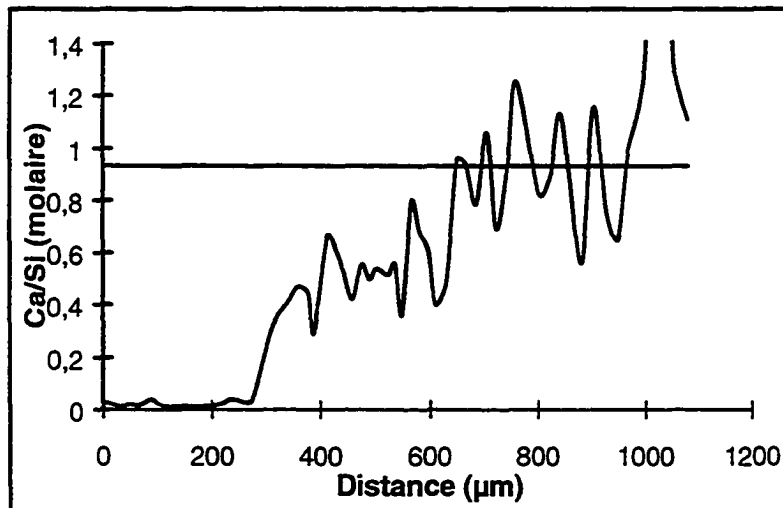


Figure 5-3 : Evolution du rapport C/S pour la pâte CFS lixiviée 6 mois.

Dans la zone saine, le rapport C/S est de 0,95 environ. Dans une pâte de C_3S hydraté, ce rapport est plutôt de l'ordre de 1,7 à 2 [BROWN et coll., 1984]. Les C-S-H pouzzolaniques sont plus riches en silice que les C-S-H primaires [REGOURD et coll., 1981]. Dans la couche superficielle, il n'y a quasiment plus de calcium et le rapport C/S est très bas. Le rapport C/S moyen de la pâte dans la zone dégradée est d'environ 0,5.

Ni l'aluminium ni le fer ne semblent affectés par la lixiviation, à l'exception de la couche superficielle. Ils sembleraient même représenter une part plus importante dans la couche dégradée. Ces observations sont en accord avec FAUCON (1997) qui montre que les rapports Al/Si et Fe/Si augmentent dans la couche dégradée suite à l'incorporation de l'aluminium et du fer dans les C-S-H.

Le soufre est pratiquement lixivié entièrement dans la couche dégradée. A pH 7, l'ettringite et le monosulfoaluminate sont solubles (voir Figure 4-1, chap. 1). Ces composés sont donc absents de la couche dégradée et la teneur en soufre de la pâte chute dans cette zone.

5.2.2 Pâte THP

La Figure 5-4 donne les profils élémentaires réalisés à la microsonde sur la pâte THP du LCPC après 7 mois de lixiviation.

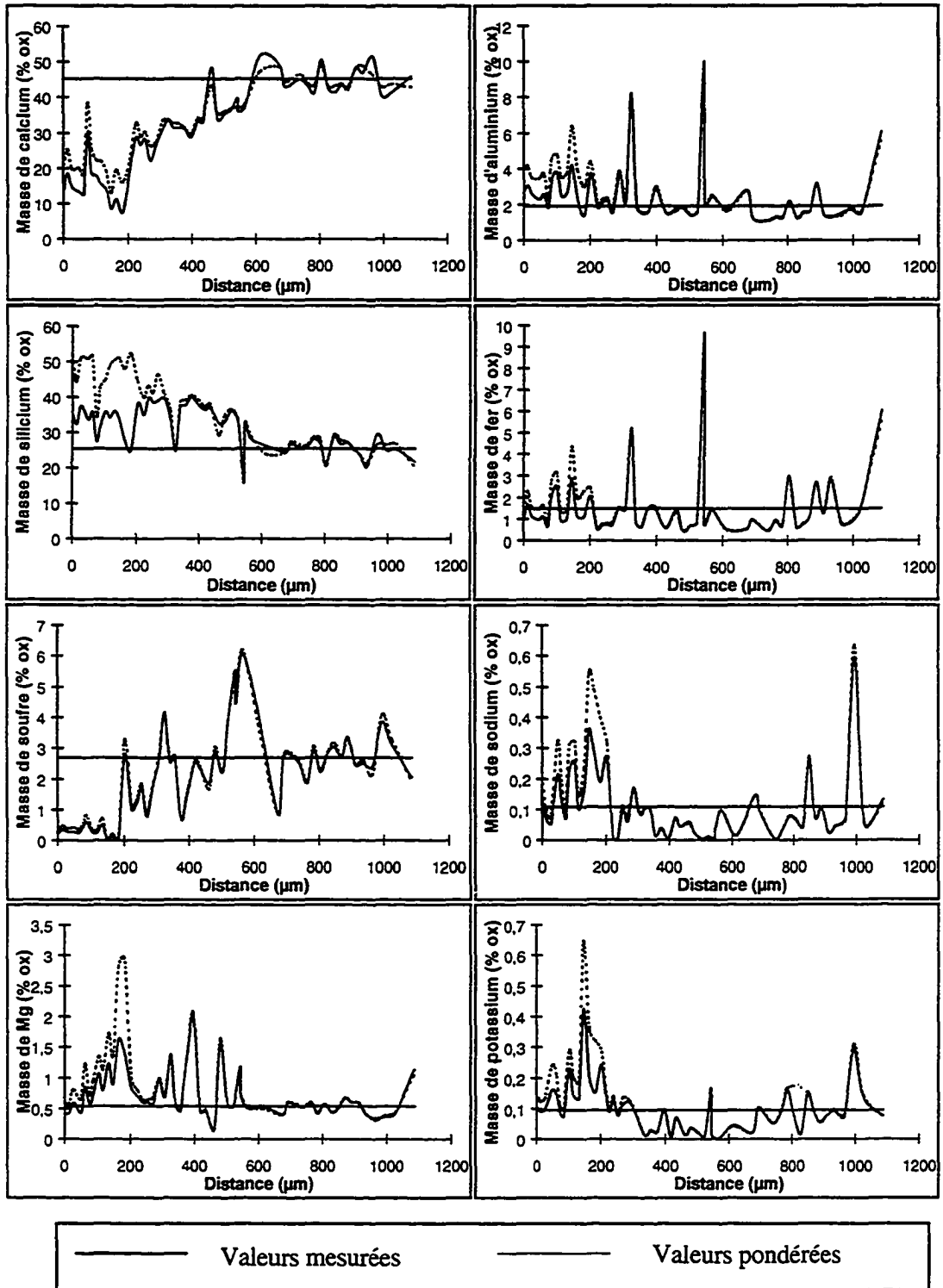


Figure 5-4 : Profils élémentaires de la pâte THP lixiviée 7 mois (microsonde).

La couche superficielle n'a pu être observée sur cet échantillon. Le comportement de cette pâte est similaire à celui de la pâte du BPR. Par contre, comme il n'y a que 10 % de fumée de

silice (en poids de ciment) dans la formulation THP, il subsiste de la portlandite dans la pâte et il y a moins de C-S-H pouzzolaniques. Le rapport C/S dans la zone saine est donc supérieur à celui du BPR (1,90 contre 0,95). L'évolution du rapport C/S en fonction de la profondeur de lixiviation est présenté sur la Figure 5-5. Il décroît linéairement dans la zone dégradée jusqu'à la valeur limite de 0,5 en surface.

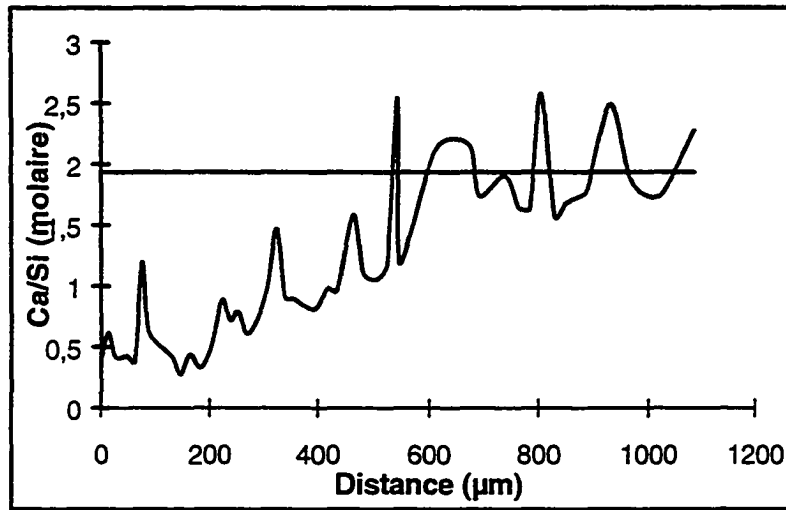


Figure 5-5 : Evolution du rapport C/S pour la pâte THP lixiviée 7 mois.

5.2.3 Pâte pure C

La Figure 5-6 montre les profils élémentaires obtenus sur la pâte pure C après 6 mois de lixiviation. Les résultats du magnésium, sodium et potassium ne sont pas présentés en raison de leur manque de représentativité, certaines valeurs négatives ayant été relevées.

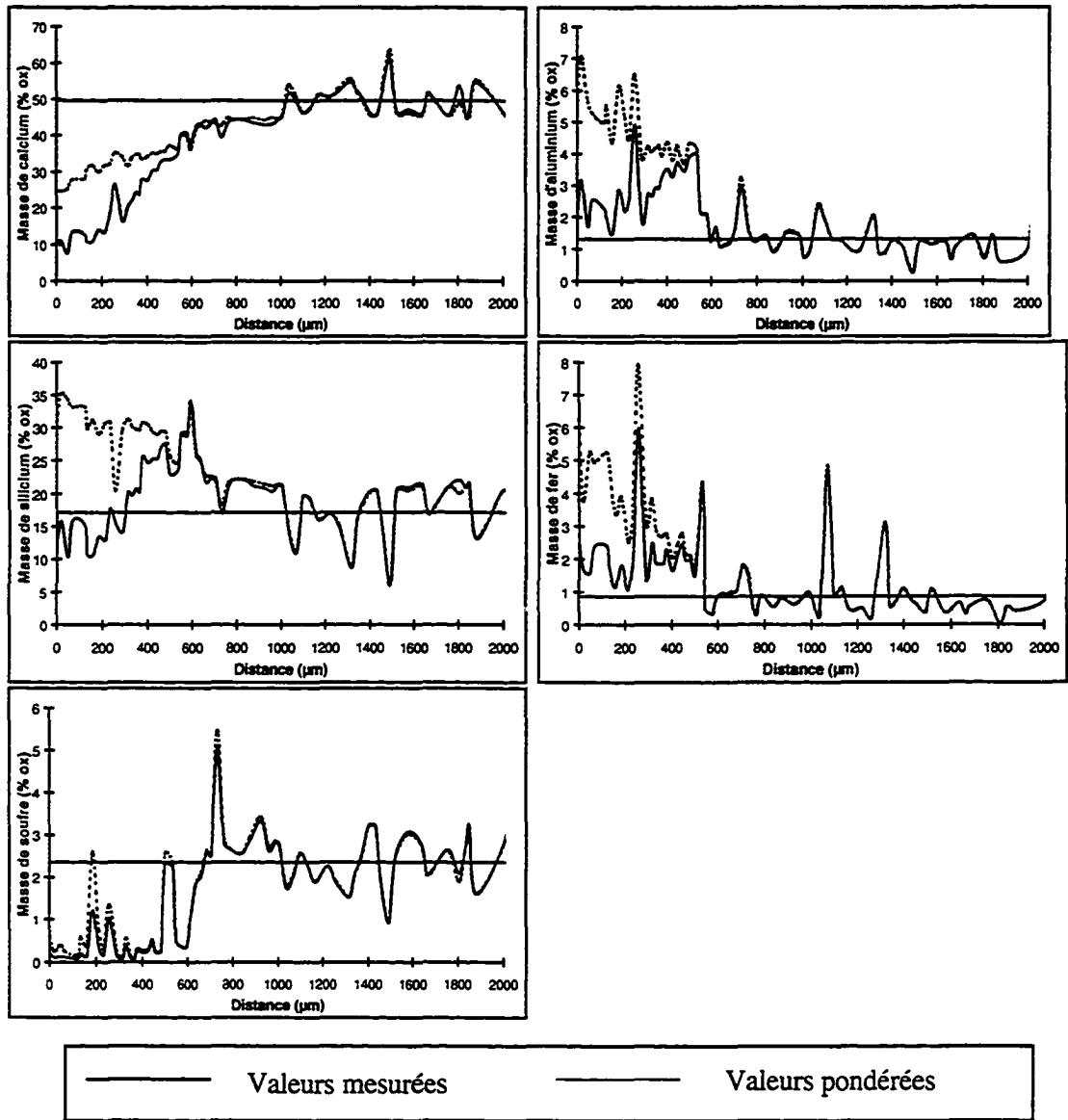


Figure 5-6 : Profils élémentaires de la pâte C lixiviée 6 mois (MEB).

La couche superficielle est également absente de cet échantillon. L'analyse du calcium permet de déterminer une épaisseur dégradée d'environ 1200 μm . Dans une pâte de ciment CPA lixiviée, la couche dégradée comprend une zone de dissolution de la portlandite (près du cœur sain) et une zone où la décalcification des C-S-H s'ajoute à la disparition de la portlandite [REVERTEGAT et coll., 1992]. C'est également dans cette dernière zone qu'on observe la dissolution des autres hydrates. Le profil du soufre montre clairement un appauvrissement de la pâte dans les 600 μm superficiels. On peut donc en déduire que la zone de dissolution de la portlandite s'étend de 600 à 1200 μm de profondeur. C'est d'ailleurs ce qui avait été trouvé lors de l'analyse minéralogique (Figure 3-9), à 130 μm près. Les 130 μm manquant au profil élémentaire proviennent sans doute de la couche superficielle qui a été arrachée lors de la préparation de l'échantillon.

En accord avec les résultats de FAUCON (1997), l'enrichissement de la zone dégradée en aluminium et en fer est clairement visible.

5.3 Analyse chimique de la formulation CFS

L'analyse quantitative élémentaire de la zone saine de la pâte CFS à toutes les échéances de lixiviation permet d'en tirer sa composition chimique avec une bonne précision. Il est également intéressant de comparer les résultats obtenus avec la microsonde en spectrométrie à dispersion de longueur d'onde et ceux fournis par la spectrométrie à dispersion d'énergie du MEB. Ces données sont rassemblées dans Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Pourcentages de chaque élément (en masse d'oxyde).

	3 mois (microsonde)	6 mois (microsonde)	12 mois (MEB)	18 mois (MEB)	Moyenne
calcium	36,0	36,2	32,2	31,8	34,0
silicium	38,4	38,4	39,6	41,5	39,5
soufre	1,9	1,8	1,3	0,8	1,5
aluminium	1,8	1,9	1,8	2,0	1,9
fer	0,7	1,0	0,6	0,6	0,7
sodium	0,08	0,08	0,19	0,08	0,11
potassium	0,10	0,08	0,17	0,11	0,11
magnésium	0,32	0,29	0,28	0,27	0,29

Il semblerait que le MEB donne des résultats plus faibles en calcium et plus riches en silicium que la microsonde. On observe peu de différences pour le soufre, l'aluminium, le fer et le magnésium. Concernant les alcalins, il est bien connu que la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde est plus adaptée. Cependant, le sodium et le potassium se trouvent en quantités si faibles dans la pâte qu'il est impossible de les analyser avec précision par l'une ou l'autre de ces méthodes.

5.4 Conclusion

La cartographie permet d'apprécier qualitativement la répartition des éléments dans la pâte CFS après lixiviation. Elle a mis en évidence trois zones:

- la zone saine;
- la zone dégradée appauvrie en calcium et en soufre;
- la zone superficielle riche en silicium .

Les analyses chimiques quantitatives par spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (ou d'énergie) montrent bien la décalcification observée sur les pâtes CFS, THP et C suite au processus de lixiviation et la diminution du rapport C/S qui en résulte. Le passage de la zone saine à la zone dégradée voit également la chute brutale de la teneur en soufre pour la pâte CFS. Hormis la couche superficielle, ni l'aluminium ni le fer ne sont lixiviés. La zone de dissolution de la portlandite se caractérise par une décalcification de la pâte, mais un taux de soufre inchangé.

6. DIFFUSION DU TRITIUM

6.1 Introduction

Le principe de l'essai de diffusion est décrit à la section 4.3.5 du chapitre 2. Le calcul du coefficient de diffusion à partir des lois de Fick tel que présenté à l'annexe B implique certaines hypothèses :

- La solution interstitielle du béton est assimilée à une solution idéale (très diluée) ;
- Le coefficient de diffusion ne dépend ni du gradient de concentration en tritium ni de l'épaisseur de la lame.

Ces hypothèses sont nécessaires afin que la résolution analytique des équations différentielles soit possible. Cependant, elles sont probablement inexactes dans le cas de la diffusion d'ions dans les matériaux cimentaires. Par exemple, BIGAS (1994) a mis en évidence l'influence de la concentration sur le coefficient de diffusion effectif des ions chlore d'un mortier de ciment CPA. Par ailleurs, on sait que la solution interstitielle du béton est très concentrée [LONGUET et coll., 1974].

6.2 Validation de l'essai

6.2.1 Reproductibilité

Les essais de diffusion sont répétés trois fois sur un même matériau afin d'obtenir une précision acceptable et d'écarter une valeur aberrante le cas échéant. En utilisant un protocole expérimental similaire à celui utilisé dans cette étude, RICHET (1992) a estimé à 12,5 % l'intervalle de confiance à 95 % pour un grand nombre d'essais répétés trois fois (pâtes de ciment CPA et CLC).

6.2.2 Dispersion des résultats

Tous les essais ont été réalisés avec des concentrations en tritium dans le compartiment amont allant de $2,8 \times 10^4$ à $3,7 \times 10^4$ Bq/mL. L'influence de la concentration sur le coefficient de diffusion est ainsi négligeable. De même, l'épaisseur des plaquettes testées était de 4 mm dans tous les cas. Toutefois, un essai comparatif sur une lame de BPR de 14 mm d'épaisseur a également été conduit afin de connaître l'influence de ce paramètre. L'épaisseur a été choisie de façon à ce qu'aucune fibre ne soit traversante (longueur des fibres = 13 mm). On voulait ainsi vérifier que la fibre était bien solidaire de la matrice cimentaire et qu'il n'existait pas de chemin diffusionnel préférentiel le long de la fibre. Enfin, dans le but d'obtenir une statistique satisfaisante, le coefficient de diffusion du tritium a été mesuré sur différentes gâchées de BPR, avec et sans compression à 20 MPa pendant la prise. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 6-1.

Tableau 6-1 : Coefficient de diffusion du tritium pour différentes gâchées de BPR (m²/s).

Gâchée 1, 4 mm, comprimée	1,1 x 10 ⁻¹⁴
	1,0 x 10 ⁻¹⁴
	9,0 x 10 ⁻¹⁵
Gâchée 1, 14 mm, non comprimée	1,1 x 10 ⁻¹⁴
Gâchée 2, 4 mm, non comprimée	1,3 x 10 ⁻¹⁴
	8,5 x 10 ⁻¹⁵
	8,1 x 10 ⁻¹⁵
Gâchée 3, 4 mm, non comprimée	9,6 x 10 ⁻¹⁵
Gâchée 4, 4 mm, non comprimée	9,0 x 10 ⁻¹⁵

Ni la compression pendant la prise ni l'épaisseur de la lame jouent un rôle significatif sur le coefficient de diffusion. Ainsi, les macropores résultant de la mise en place du BPR (inexistants lorsque le mélange est comprimé) ne perturbent pas la mesure du coefficient de diffusion. De plus, la bonne adhérence entre les fibres et la matrice a été démontrée.

A partir de ces 9 résultats, on évalue le coefficient de diffusion moyen du BPR à $9,9 \times 10^{-15}$ m²/s avec un écart-type de $1,5 \times 10^{-15}$.

6.2.3 Etanchéité des cellules

Notre dernier souci a consisté à vérifier l'étanchéité des cellules de diffusion. Pour ce faire, une lame d'époxy, matériau extrêmement peu diffusif, a été utilisée. Pendant les 600 premiers jours de l'essai, on ne mesure aucune activité diffusée dans le compartiment aval, puis le régime transitoire classique de diffusion se met en place. Le régime permanent est atteint après 1000 jours environ. Pour les BPR les plus performants vis-à-vis de la diffusion (voir chap. 2, partie 2), le régime transitoire ne commençait qu'après 1000 jours de mise en diffusion. L'étanchéité des cellules est donc assurée tout au long de l'essai pour les échantillons étudiés.

6.3 Résultats avant lixiviation

Le Tableau 6-2 donne les coefficients de diffusion déterminés sur les échantillons non lixiviés.

Tableau 6-2 : Coefficients de diffusion des matériaux sains (m²/s).

BPR	Pâte CFS	Pâte C
$9,9 \times 10^{-15}$	$1,5 \times 10^{-14}$	$2,0 \times 10^{-12}$

Le BPR et sa matrice correspondante (CFS) présentent un coefficient de diffusion du tritium similaire. Le sable, le quartz broyé et les fibres ne semblent donc pas influencer sur la diffusivité. En revanche, la pâte pure a un coefficient de diffusion pratiquement 200 fois plus élevé. Le Tableau 6-3 donne quelques valeurs comparatives tirées de la littérature.

Tableau 6-3 : Valeurs comparatives de coefficients de diffusion.

Matériau	E/C	Référence	De (m ² /s)
BPR	0,20	-	9,9 x 10 ⁻¹⁵
Pâte CFS	0,20	-	1,5 x 10 ⁻¹⁴
Pâte THP	0,20	-	1,2 x 10 ⁻¹³
Pâte CPA+FS	0,27	DELAGRAVE et coll., 1998	1,6 x 10 ⁻¹³
Pâte CPA	0,25	RICHET, 1992	5,4 x 10 ⁻¹³
Pâte CPA	0,40	RICHET, 1992	5,0 x 10 ⁻¹²
Pâte CLC	0,40	ADENOT et coll., 1997	2,8 x 10 ⁻¹³
Mortier CPA	0,40	BOURDETTE, 1994	1,7 x 10 ⁻¹²
Granite	-	BOURDETTE, 1994	3,9 x 10 ⁻¹³

Ce tableau permet de constater que le coefficient de diffusion déterminé sur la pâte pure du BPR apparaît beaucoup trop élevé par rapport à la pâte pure de ciment CPA de E/C=0,25. Il est possible que l'application du traitement thermique n'ait pas été bénéfique aux propriétés diffusionnelles de cette pâte. Peut-être a-t-il entraîné une microfissuration ? Pour la suite de cette étude, la valeur du coefficient de diffusion du tritium de la pâte pure du BPR sera considérée comme une valeur aberrante.

Par contre, la diffusivité du BPR et de la pâte CFS est largement meilleure que celle de n'importe quel autre matériau recensé, y compris le granite. L'effet bénéfique apporté par les additions minérales (fumée de silice, laitier, cendres volantes, ...) se remarque aisément. Cependant, le coefficient de diffusion de la pâte THP du LCPC est 8 fois plus élevé que celui de la pâte CFS qui possède pourtant le même E/C. Le fort dosage en fumée de silice ainsi que l'application du traitement thermique sont certainement à l'origine des propriétés supérieures de la pâte CFS du point de vue de la diffusion.

6.4 Résultats après lixiviation

Le Tableau 6-4 récapitule les résultats obtenus pour les différentes échéances de lixiviation.

Tableau 6-4 : Coefficients de diffusion du tritium aux différentes échéances de lixiviation (m²/s).

	Sain	3 mois	6 mois	12 mois	18 mois
BPR	9,9 x 10 ⁻¹⁵	2,3 x 10 ⁻¹³	7,8 x 10 ⁻¹³	6,7 x 10 ⁻¹³	1,1 x 10 ⁻¹²
Pâte CFS	1,5 x 10 ⁻¹⁴	9,3 x 10 ⁻¹³	2,5 x 10 ⁻¹²	4,1 x 10 ⁻¹²	8,2 x 10 ⁻¹²
Pâte pure C	2,0 x 10 ⁻¹²	3,5 x 10 ⁻¹²	5,6 x 10 ⁻¹²	9,9 x 10 ⁻¹²	1,6 x 10 ⁻¹¹

La forte augmentation du coefficient de diffusion du BPR et de la pâte CFS après seulement trois mois de lixiviation est étonnante. En effet, les mesures de porosité ont montré que la disparition de C₃S et de C₂S dans la zone dégradée a une influence limitée sur la porosité totale du matériau partiellement dégradé. Or le processus diffusionnel dépend de la porosité du matériau (voir annexe B).

On observe également une importante augmentation du coefficient de diffusion de la pâte THP du LCPC après lixiviation (Tableau 6-5).

Tableau 6-5 : Coefficients de diffusion du tritium de la pâte THP à différentes échéances de lixiviation (m^2/s).

Sain	7 mois	15 mois	27 mois
$1,2 \times 10^{-13}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$2,7 \times 10^{-12}$	$5,0 \times 10^{-12}$

Un retour sur l'interprétation de l'essai de diffusion s'impose alors. L'étanchéité des cellules a été démontrée et ne peut être mise en cause. Celle-ci est assurée par une flasque de PVC dans laquelle l'échantillon est collé (Figure 6-1). La flasque recouvrant l'échantillon de plusieurs millimètres, la section diffusante se trouve ainsi réduite (Figure 6-1). Seule cette section diffusante théorique est considérée dans le calcul du coefficient de diffusion. On fait donc l'hypothèse qu'il n'y a pas de diffusion par les bords sous la flasque. L'application des lois de Fick suppose une diffusion unidirectionnelle. Or TOGNAZZI (1998) a simulé exactement l'essai réalisé à l'aide du logiciel aux éléments finis CASTEM2000 afin de tenir compte de la diffusion parasite par le bord de l'échantillon et d'évaluer ainsi la pertinence de l'approche unidirectionnelle.

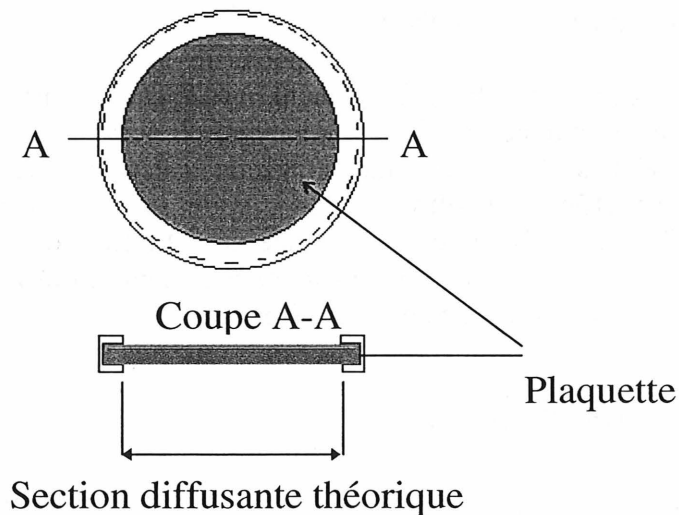


Figure 6-1 : Schéma d'une flasque de diffusion, d'après [TOGNAZZI, 1998].

Sa modélisation par éléments finis se base sur l'analogie existant entre l'équation générale de la diffusion d'une espèce chimique à travers un matériau cimentaire et l'équation de la chaleur (Tableau 6-6).

Tableau 6-6 : Analogie entre l'équation de la diffusion et l'équation de la chaleur, d'après [TOGNAZZI, 1998].

Equation de diffusion d'une espèce chimique	Equation de la chaleur
$p \frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}[D_e \text{grad}(C)]$	$C \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}[K \text{grad}(T)]$
C (concentration)	T (température)
p (porosité)	C (capacité calorifique)
D_e (coefficient de diffusion effectif)	K (conductivité thermique)
t (temps)	t (temps)

La Figure 6-2 montre les isovaleurs en concentrations en tritium en régime permanent pour le quart d'une plaquette de 10 mm d'épaisseur : il existe bien une diffusion parasite par les bords de l'échantillon, sous la flasque.

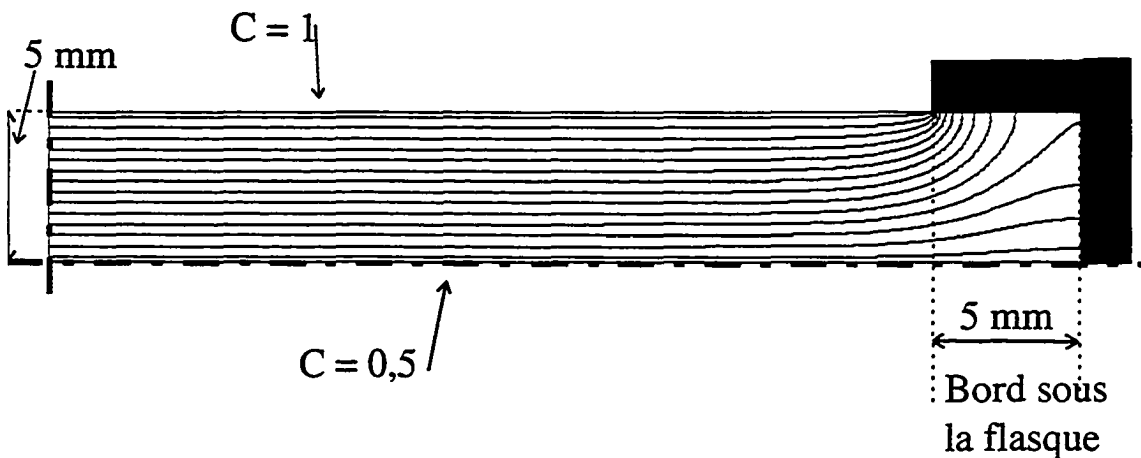


Figure 6-2 : Isovaleurs en concentrations en tritium en régime permanent (les lignes de flux sont perpendiculaires aux isovaleurs, certaines passent donc sous la flasque, par le bord de l'échantillon), d'après [TOGNAZZI, 1998].

La simulation par CASTEM2000 permet de calculer le flux traversant réellement l'échantillon. Ce flux est plus important que le flux qui traverserait l'échantillon si ses bords sous la flasque ne participaient pas à la diffusion. Comme nous considérons expérimentalement que le flux mesuré provient d'une diffusion unidirectionnelle sans participation des bords sous la flasque, nous surestimons donc systématiquement les coefficients de diffusion. Selon TOGNAZZI (1998), cet écart est de 7 % pour des échantillons de 70 mm de diamètre et 4 mm d'épaisseur. L'écart croît avec l'épaisseur de l'échantillon et tend vers 36 % pour une épaisseur infinie.

Dans la mesure où tous les échantillons testés font 4 mm d'épaisseur, il est possible de considérer que l'erreur est systématiquement la même pour tous, ce qui ne nuit pas à l'interprétation des résultats. Cependant, qu'advient-il de cette diffusion parasite par les bords

sous la flasque lorsque l'échantillon est partiellement dégradé et que cette dégradation existe aussi sur les faces latérales?

La Figure 6-3 présente une coupe d'une plaquette collée dans la flasque de diffusion après lixiviation. Les coefficients de diffusion indiqués sont donnés à titre indicatif pour illustrer la différence de diffusivité entre la zone saine et la zone dégradée. Les valeurs choisies seront expliquées à la section 6.4.1.

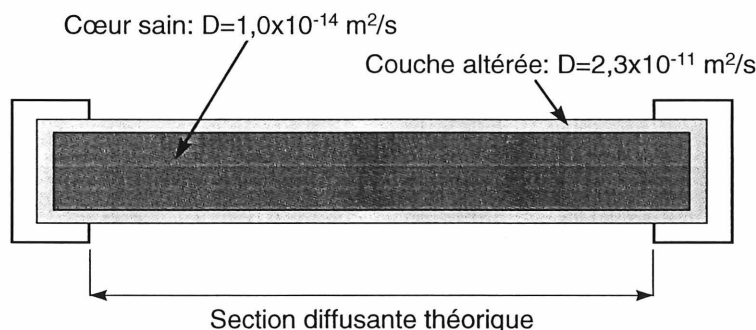


Figure 6-3 : Coupe d'une plaquette mise à l'intérieur de la flasque de diffusion après lixiviation.

On remarque que les bords sous la flasque sont dégradés. En effet, lors du lancement de cette étude, nous avons posé l'hypothèse que les bords sous la flasque ne participaient pas à la diffusion. En conséquence, nous n'avons pas pris soin de les protéger de la lixiviation, en les recouvrant d'une résine imperméable par exemple. Suite aux travaux de TOGNAZZI (1998), il apparaît clairement qu'on ne peut négliger la diffusion parasite par les bords sous la flasque.

6.4.1 Simulations numériques

Dans cette section, seront présentés des résultats de simulations numériques réalisées en collaboration avec Claire TOGNAZZI du Laboratoire de Matériaux et Durabilité des Constructions de l'INSA de Toulouse.

Dans un premier temps, l'étude portera sur le BPR uniquement. Il s'agit de modéliser la diffusion dans un matériau partiellement dégradé tel qu'illustré sur la Figure 6-3. La démarche utilisée est la même que pour le matériau sain, soit une simulation par éléments finis dans CASTEM2000 par analogie avec l'équation de la chaleur (voir Tableau 6-6). Pour le cœur sain, le coefficient de diffusion retenu est la moyenne des trois résultats sur BPR non lixivié, soit $1,0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. La zone dégradée étant composée de plusieurs couches de porosité et minéralogie différentes, le coefficient de diffusion est également différent dans chaque couche. Cependant RICHET (1992) a montré expérimentalement et analytiquement qu'il était possible d'interpréter les mesures de coefficients de diffusion effectifs sur matériaux partiellement dégradés par leurs faces en utilisant un coefficient de diffusion moyen pour la zone dégradée. TOGNAZZI (1998) a confirmé les résultats de RICHET de façon numérique. Dans les essais de TOGNAZZI, les matériaux étudiés avaient été dégradés en protégeant les bords, si bien qu'une loi de transfert en série dans le matériau sain et dans les couches dégradées a pu être utilisée pour évaluer le coefficient de diffusion de la zone dégradée :

$$\frac{L}{D_g} = \frac{2 \cdot E_d}{D_d} + \frac{(L - 2 \cdot E_d)}{D_s} \quad (\text{Equation 6-1})$$

Avec : D : coefficient de diffusion du matériau sain
 D_d : coefficient de diffusion de la couche dégradée
 D_g : coefficient de diffusion du matériau partiellement dégradé
 L : épaisseur totale du matériau partiellement dégradé
 E_d : épaisseur de la zone dégradée sur une face (déterminée expérimentalement)

Le matériau étudié par TOGNAZZI était un mortier de CPA à E/C=0,40. Un coefficient de diffusion moyen de la zone dégradée de $2,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ a été calculé. Cette valeur a également été retenue comme coefficient de diffusion pour la zone dégradée du BPR, faute d'avoir pu la mesurer expérimentalement. Elle pourra être réajustée si nécessaire en fonction des résultats de la simulation numérique.

La Figure 6-4 présente les résultats de la simulation numérique effectuée dans CASTEM2000. Pour le cas de la diffusion sans bord dégradé, les résultats sont peu influencés par la valeur du coefficient de diffusion de la zone dégradée. En effet, le processus diffusionnel est régi par la zone saine dans ce cas. Par conséquent, un seul résultat est présenté.

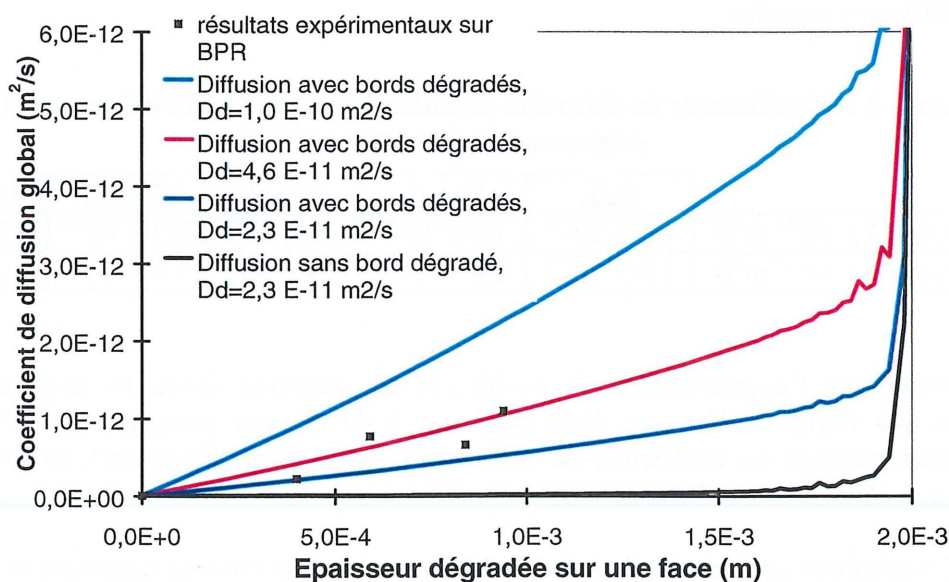


Figure 6-4 : Evolution du coefficient de diffusion effectif global avec l'épaisseur dégradée pour une plaquette de BPR de 4 mm.

Etant donné que les coefficients de diffusion expérimentaux ont été calculés en utilisant uniquement la section diffusante efficace (voir Figure 6-1), il y a une surestimation systématique par rapport à la valeur réelle d'environ 7 % [TOGNAZZI, 1998]. Ainsi, la valeur choisie pour le coefficient de diffusion de la zone dégradée du BPR ($2,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$) semble être une bonne approximation. Pour plus de rigueur, notons que le coefficient de diffusion de la zone dégradée du BPR est compris entre $2,3$ et $4,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. La modélisation de l'essai de diffusion réellement effectué (avec une diffusion parasite par les bords dégradés) explique les résultats expérimentaux obtenus. **Il semblerait donc qu'une**

très faible épaisseur dégradée sur le bord de l'échantillon soit suffisante pour faire augmenter de façon importante le coefficient de diffusion mesuré.

Afin de valider la modélisation, nous avons **lixivié pendant trois mois** des plaquettes de BPR dont les bords avaient été protégés de la dégradation au préalable. Ces plaquettes ont ensuite été mises en diffusion. Le coefficient de diffusion calculé expérimentalement est de $2,7 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. La simulation numérique donne $1,7 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ si on considère un coefficient de diffusion dans la zone dégradée de $2,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ et $2,6 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ si on prend $4,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

La similitude entre les résultats expérimentaux et la simulation permet d'affirmer que les valeurs du Tableau 6-4 (coefficients de diffusion après lixiviation) sont dues à un artefact expérimental. En effet, c'est la diffusion parasite par les bords dégradés de l'échantillon qui contrôle le processus diffusif. Lorsque cette diffusion parasite n'existe pas, le coefficient de diffusion global passe de $1,0 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ pour un échantillon sain à $2,7 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ pour un échantillon lixivié pendant 18 mois (plaquettes de 4 mm d'épaisseur). L'augmentation de porosité dans la zone dégradée suite au départ de C_3S et C_2S a donc une influence négligeable sur la diffusivité du BPR, tant qu'un cœur sain subsiste. **C'est alors la très faible diffusivité de la zone saine qui régit le phénomène de transport par diffusion.**

Le Tableau 6-7 donne les coefficients de diffusion calculés par CASTEM2000 lorsqu'il n'y a pas de diffusion parasite.

Tableau 6-7 : Coefficients de diffusion calculés par CASTEM2000 pour les différentes échéances de lixiviation (m^2/s).

	Sain	3 mois	6 mois	12 mois	18 mois
$D_d = 2,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	$1,0 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-14}$	$1,9 \times 10^{-14}$	$2,3 \times 10^{-14}$	$2,7 \times 10^{-14}$
$D_d = 4,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$	$1,0 \times 10^{-14}$	$2,6 \times 10^{-14}$	$2,9 \times 10^{-14}$	$3,4 \times 10^{-14}$	$4,0 \times 10^{-14}$

On constate que l'augmentation du coefficient de diffusion après 18 mois de lixiviation demeure très faible. Même en étant dégradée à 47 %, une plaquette de BPR de 4 mm d'épaisseur possède un coefficient de diffusion (évalué numériquement) 10 fois plus faible que celui du granite (voir Tableau 6-3).

Au vu des résultats concluants obtenus sur BPR, nous avons cherché à étendre la modélisation dans CASTEM2000 aux pâtes CFS et THP. Nous avons utilisé la même valeur pour le coefficient de diffusion de la zone dégradée que celui du BPR et du mortier de TOGNAZZI ($2,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$). La Figure 6-5 et la Figure 6-6 présentent les résultats de la simulation numérique.

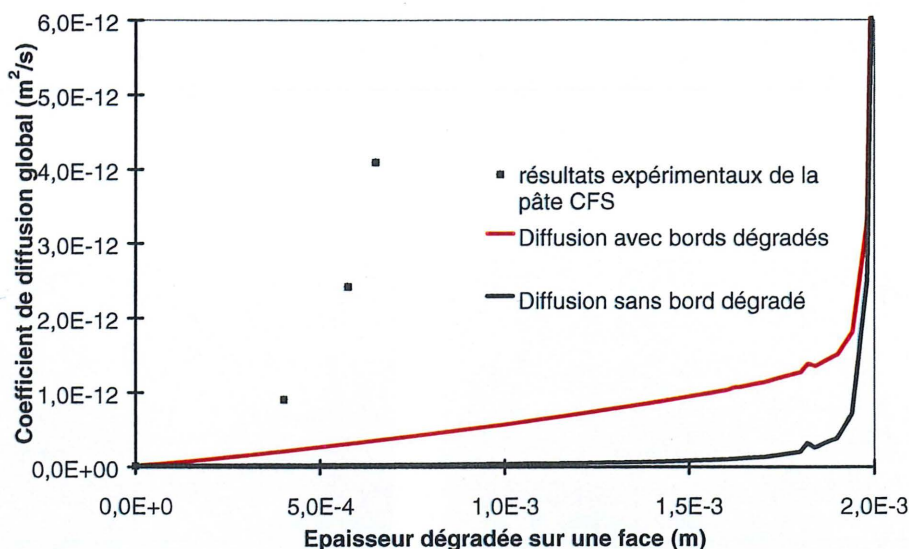


Figure 6-5 : Evolution du coefficient de diffusion effectif global avec l'épaisseur dégradée pour une plaquette de CFS de 4 mm.

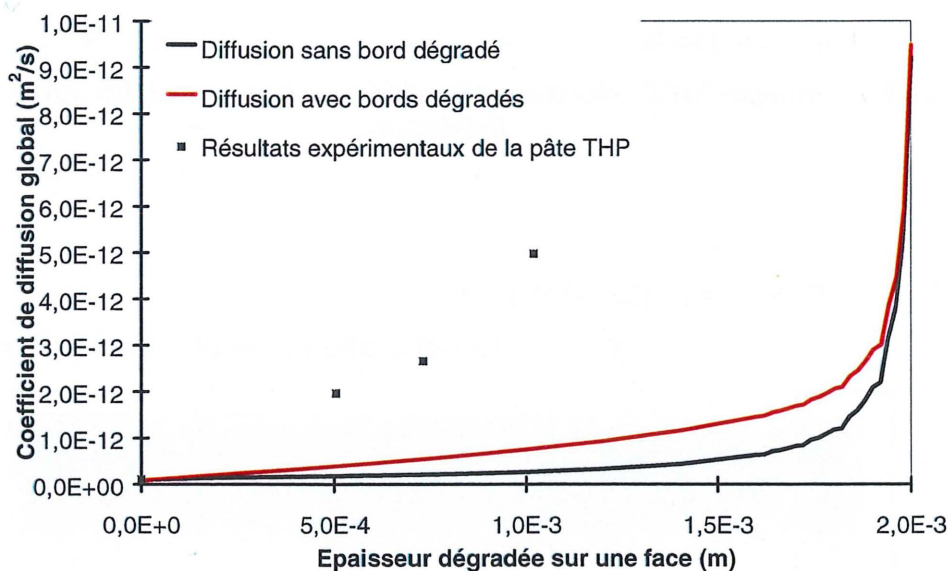


Figure 6-6 : Evolution du coefficient de diffusion effectif global avec l'épaisseur dégradée pour une plaquette de THP de 4 mm.

Contrairement au BPR, le résultat de la simulation numérique de la diffusion dans les pâtes CFS et THP ne correspond pas aux valeurs obtenues expérimentalement. Les graphes montrent une différence marquée qui ne peut s'expliquer uniquement par la valeur choisie pour le coefficient de diffusion de la zone dégradée.

Des images prises en électrons rétrodiffusés à partir d'un MEB à pression variable peuvent apporter une explication. L'avantage du MEB à pression variable (low vacuum) est qu'il permet d'observer les échantillons sans devoir les déshydrater au préalable comme c'est le cas

pour un MEB classique. La Figure 6-7 montre la pâte CFS après 6 mois de lixiviation. Les différentes zones (dégradée, intermédiaire et saine) sont clairement visibles. La Figure 6-8 illustre l'aspect de la pâte CFS dans la flasque de diffusion, reconstituée à partir des images MEB.

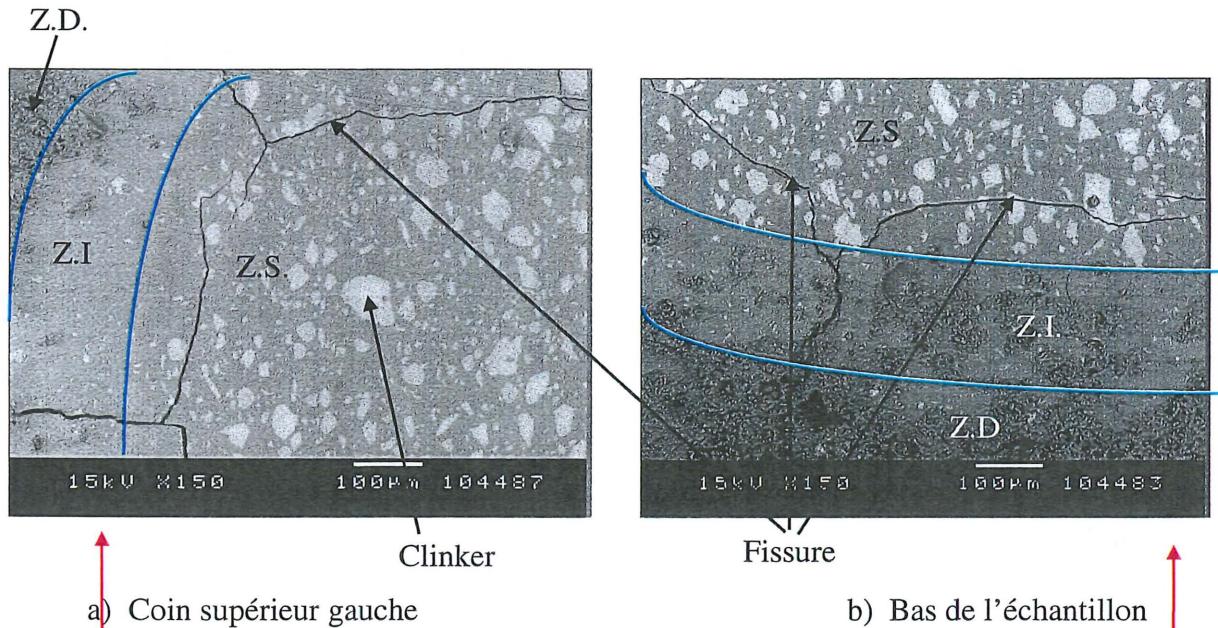


Figure 6-7 : Images MEB (électrons rétrodiffusés) de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation.

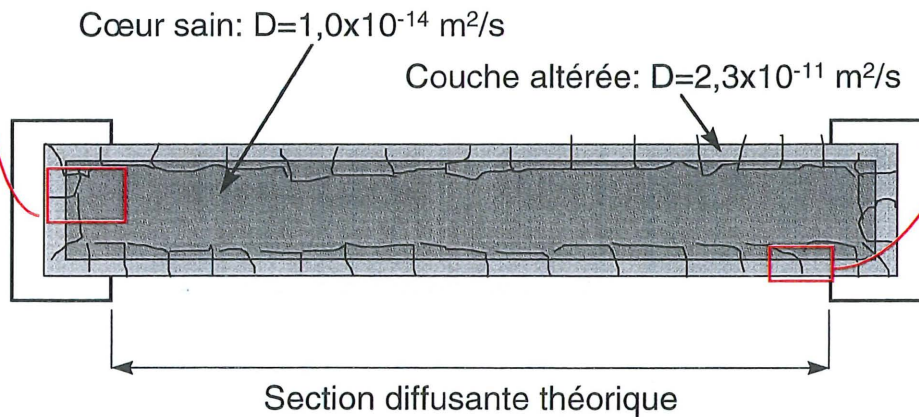


Figure 6-8 : Schéma de la pâte CFS dans la flasque de diffusion après 6 mois de lixiviation.

La pâte est fissurée tout autour de l'échantillon, à l'interface zone dégradée (ou intermédiaire) - zone saine. S'ajoute donc l'effet de cette fissuration au phénomène de diffusion par les bords dégradés. Cela pourrait ainsi expliquer pourquoi la simulation numérique ne correspond pas aux résultats expérimentaux dans le cas des pâtes. La pâte THP du LCPC présente les mêmes caractéristiques au MEB à pression variable que la pâte CFS.

En supposant que la simulation numérique dans CASTEM2000 représente bien le processus de diffusion dans les pâtes CFS et THP partiellement dégradées, les coefficients de diffusion globaux à chaque échéance seraient les suivants, pour un coefficient de diffusion de la zone dégradée de $2,3 \times 10^{-11}$. (Tableau 6-8 et Tableau 6-9).

Tableau 6-8 : Coefficients de diffusion calculés par CASTEM2000 pour la pâte CFS à différentes échéances de lixiviation (m^2/s).

Sain	3 mois	6 mois	12 mois	18 mois
$1,5 \times 10^{-14}$	$2,5 \times 10^{-14}$	$2,9 \times 10^{-14}$	$3,3 \times 10^{-14}$	$3,8 \times 10^{-14}$

Tableau 6-9 : Coefficients de diffusion calculés par CASTEM2000 pour la pâte THP à différentes échéances de lixiviation (m^2/s).

Sain	7 mois	15 mois	27 mois
$1,2 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-13}$	$2,1 \times 10^{-13}$	$2,7 \times 10^{-13}$

Comme pour le BPR, des plaquettes de pâte CFS ont été lixiviées pendant trois mois en prenant soin de protéger les bords de la dégradation, puis mises en diffusion. Le coefficient de diffusion mesuré est alors de $2,9 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$. Les résultats de la simulation numérique sont donc du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales lorsqu'il n'y a pas de diffusion parasite par les bords dégradés.

6.5 Conclusion

Avant lixiviation, les coefficients de diffusion mesurés sur le BPR et sa pâte sont similaires. Une fois encore, est écartée l'hypothèse d'une diffusion plus importante à cause de la présence éventuelle d'auréoles de transition dans les BPR. La diffusivité du BPR et de CFS est largement plus faible que celle de n'importe quel autre matériau recensé dans la littérature, y compris le granite et la pâte THP du LCPC qui contient pourtant de la fumée de silice et possède le même rapport E/C que la pâte CFS. Le fort dosage en fumée de silice couplé à l'application du traitement thermique sont certainement à l'origine des propriétés supérieures du BPR.

TOGNAZZI (1998) a montré que l'approche unidirectionnelle dans le calcul du coefficient de diffusion conduisait à une surestimation systématique à cause de la diffusion parasite par les bords de l'échantillon sous la flasque. Après lixiviation, des simulations numériques effectuées dans CASTEM2000 montrent qu'une très faible épaisseur dégradée sur le bord de l'échantillon est suffisante pour faire augmenter de façon importante le coefficient de diffusion. Ces simulations numériques permettent d'expliquer pourquoi une forte augmentation du coefficient de diffusion du BPR a été observée après seulement trois mois de lixiviation. La modélisation dans CASTEM2000 a été validée par un essai de diffusion sur une plaquette de BPR dont les bords avaient été protégés de la lixiviation. Sans cet artefact, la diffusivité du BPR augmente d'un facteur 4 au maximum après 18 mois de lixiviation.

Par contre, cette simulation numérique ne suffit pas à expliquer l'augmentation du coefficient de diffusion après lixiviation pour les pâtes CFS et THP. Des observations en microscopie

électronique à balayage montrent une fissuration tout autour de l'échantillon dégradé. L'effet de cette fissuration sur la diffusivité s'ajoute ainsi à la diffusion parasite par les bords dégradés.

La mesure du coefficient de diffusion du tritium sur une pâte partiellement dégradée (bords protégés) montre qu'il est possible d'utiliser CASTEM2000 pour estimer la diffusivité de ce type de matériaux.

7. CINETIQUE DE LIXIVIATION

7.1 Minéralogie

L'analyse des ions relargués par le matériau a nécessité un montage différent de celui utilisé pour l'étude de la phase solide. En effet, la régulation du pH s'est effectuée par ajout d'acide nitrique plutôt que par résines échangeuses d'ions. Par ailleurs, l'échantillon consistait en un rondin de 7 cm de diamètre par 10 cm de hauteur plutôt qu'en une plaquette de 7 cm de diamètre et 4 mm d'épaisseur. L'essai a duré environ 13 mois au terme desquels les différentes zones dégradées ont été prélevées et analysées par diffraction des rayons X. Les Figure 7-1 et Figure 7-2 présentent les résultats obtenus pour les formulations CFS et C respectivement.

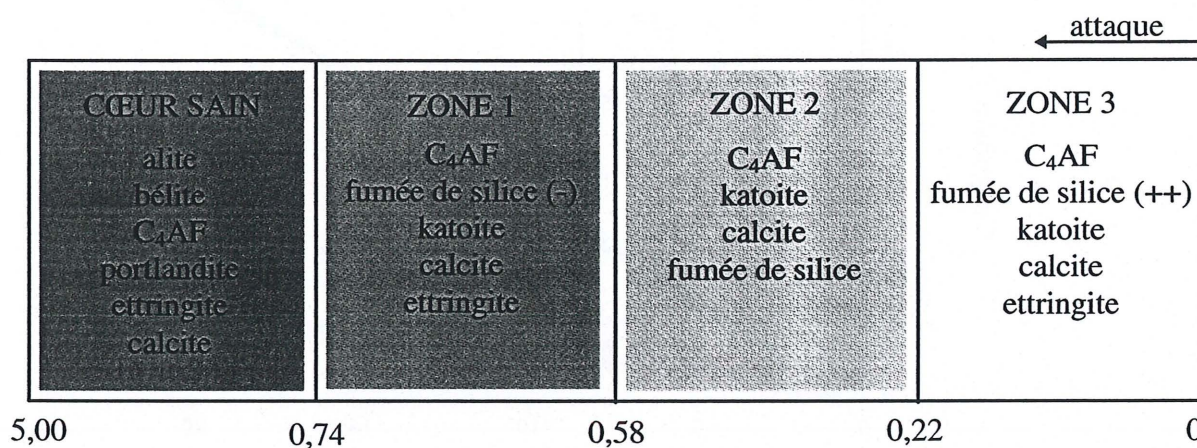


Figure 7-1 : Zonation de la pâte CFS lixiviée avec le second montage de lixiviation (mm).

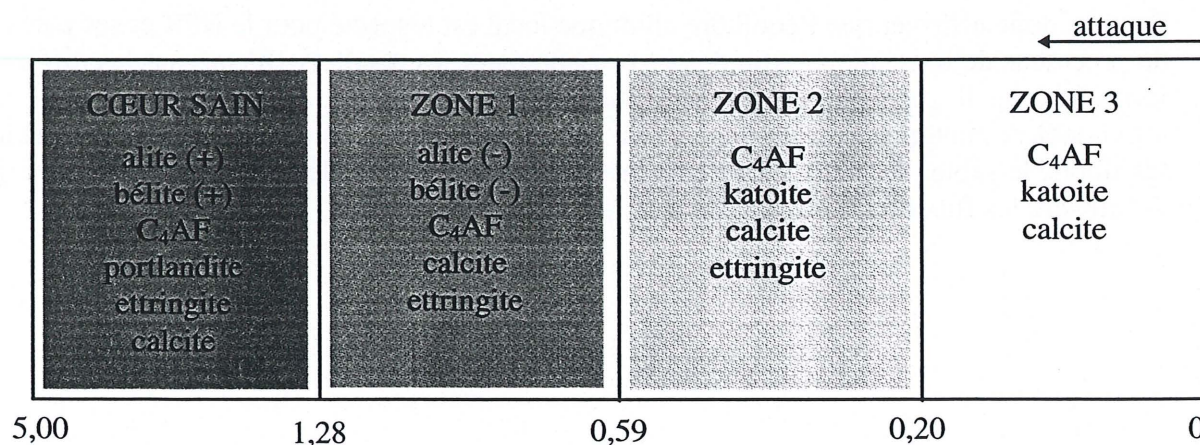


Figure 7-2 : Zonation de la pâte C lixiviée avec le second montage de lixiviation (mm).

Ces zonations s'apparentent à celles trouvées dans la section 3 (minéralogie). On retrouve donc bien le même type de dégradation pour les deux montages.

7.2 Flux de lixiviation

7.2.1 Présentation des résultats

Lorsque l'équilibre chimique local est respecté, le flux des quantités lixiviées est proportionnel à la racine carrée du temps. La Figure 7-3 présente les résultats du dosage en calcium.

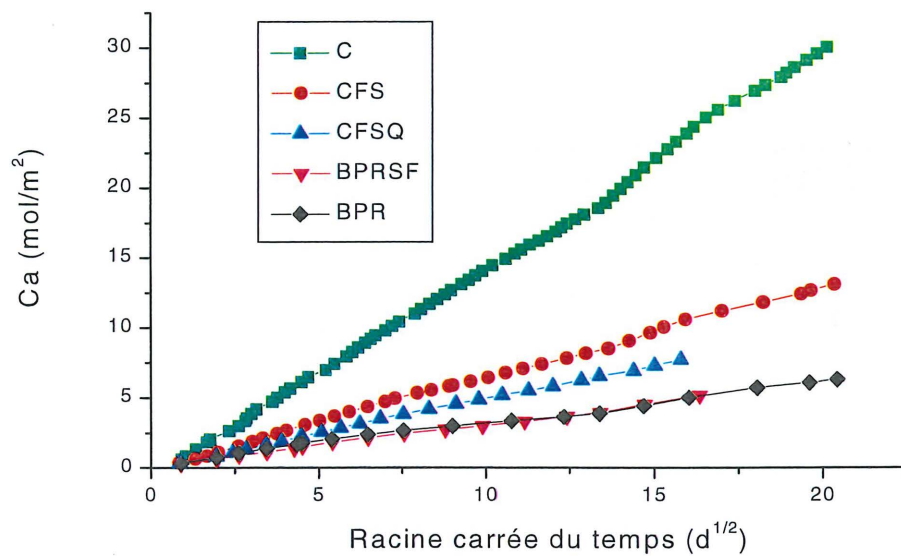


Figure 7-3 : Calcium lixivié en fonction de la racine carrée du temps.

On peut donc affirmer que l'équilibre chimique local est respecté pour le BPR et ses pâtes lors du processus de lixiviation. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus sur les différentes formulations, il convient de les exprimer par rapport à la quantité de matière liante « lixiviable » contenue dans chacune d'elle. Sont considérés comme inertes (non lixiviables) : les fibres, le sable, le quartz broyé et la fumée de silice résiduelle (environ 70%). La Figure 7-4 illustre les flux de lixiviation obtenus après cette pondération.

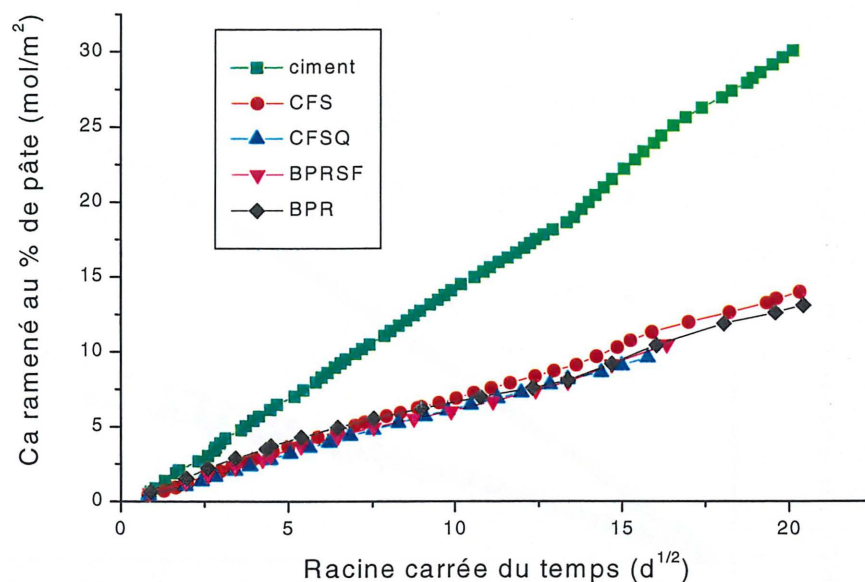


Figure 7-4 : Calcium lixivié ramené au % de matière liante en fonction de la racine carrée du temps.

Il apparaît clairement que toutes les formulations contenant de la fumée de silice présentent le même comportement, comme on l'avait observé précédemment pour les mesures de porosimétrie à mercure. Cela confirme l'influence négligeable des fibres et du sable sur le processus de lixiviation. De plus, l'influence bénéfique de la fumée de silice est clairement visible. Le dosage des nitrates ajoutés (provenant de HNO_3) pour la régulation du pH amène à des conclusion similaires (Figure 7-5 et Figure 7-6).

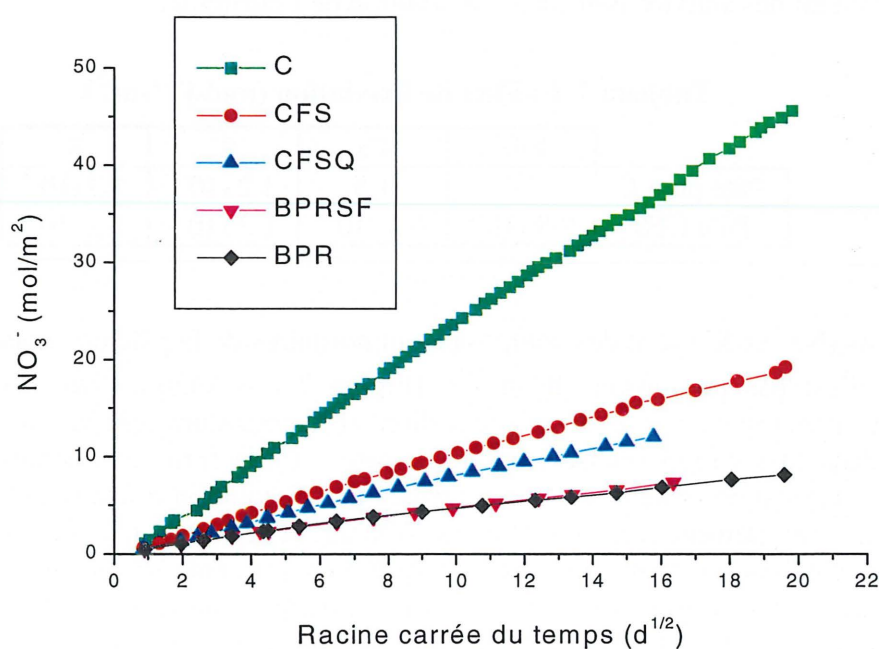


Figure 7-5 : Acide nitrique ajouté en fonction de la racine carrée du temps.

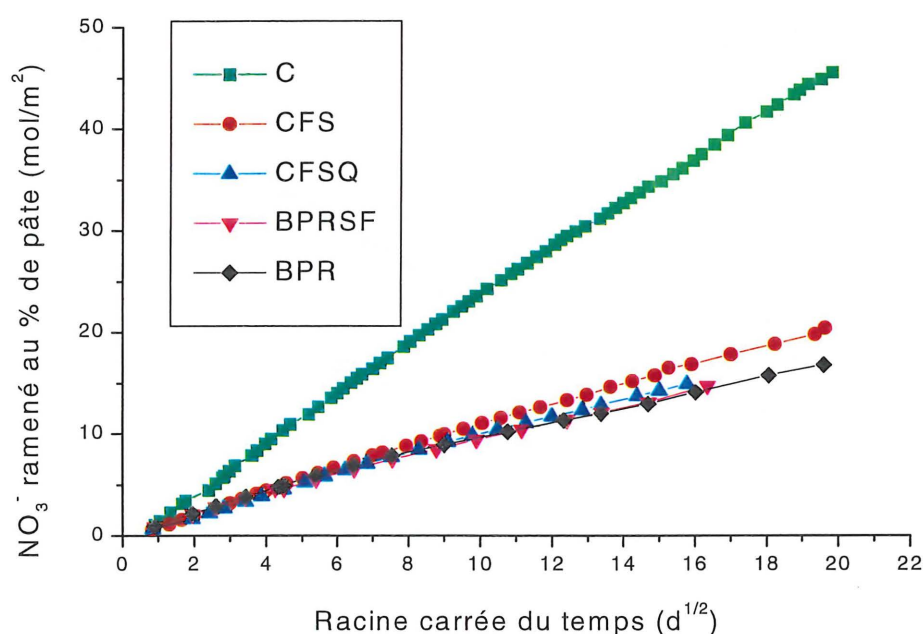


Figure 7-6 : Acide nitrique ajouté ramené au % de matière liante en fonction de la racine carrée du temps.

Ces observations nous permettent de restreindre l'analyse des autres ions relargués aux formulations CFS et C uniquement. Le Tableau 7-1 rassemble les valeurs des flux mesurés pour chaque élément (pente de la droite des quantités lixiviées en fonction de \sqrt{t}). Le soufre mesuré provient des sulfates issus de la dissolution de l'ettringite.

Tableau 7-1 : Flux de lixiviation ($\text{mol} \cdot \text{j}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-2}$).

	OH	Ca	Si	S
Pâte pure C	2,4	1,5	$1,2 \times 10^{-1}$	$4,3 \times 10^{-3}$
Pâte CFS	$9,8 \times 10^{-1}$	$6,5 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$1,3 \times 10^{-2}$

Les alcalins (Na^+ et K^+) sont des composants minoritaires de la pâte de ciment hydraté. Leur cinétique n'est pas proportionnelle à \sqrt{t} (Figure 7-7 et Figure 7-8). ADENOT (1992) explique ce phénomène par le fait que le sodium et le potassium sont initialement présents en majorité dans la solution interstitielle de la pâte. Cette forte concentration est liée à la réaction d'hydratation et ne sera pas renouvelée par dissolution d'une phase solide lors de la lixiviation, contrairement aux ions calcium, silicium et sulfates. Il y a donc une diminution rapide des alcalins au cours du temps jusqu'à l'épuisement des quantités présentes dans l'éprouvette. La pâte pure se lixiviant plus rapidement, le stade de ralentissement de la lixiviation des alcalins est observé durant l'essai. Par contre, on se trouve toujours dans la première phase de lixiviation pour la formulation CFS.

Le magnésium présente un comportement similaire à celui des alcalins du point de vue cinétique (Figure 7-9). Par contre, les vitesses de lixiviation de la pâte pure et de la formulation CFS sont à peu près les mêmes, contrairement aux alcalins.

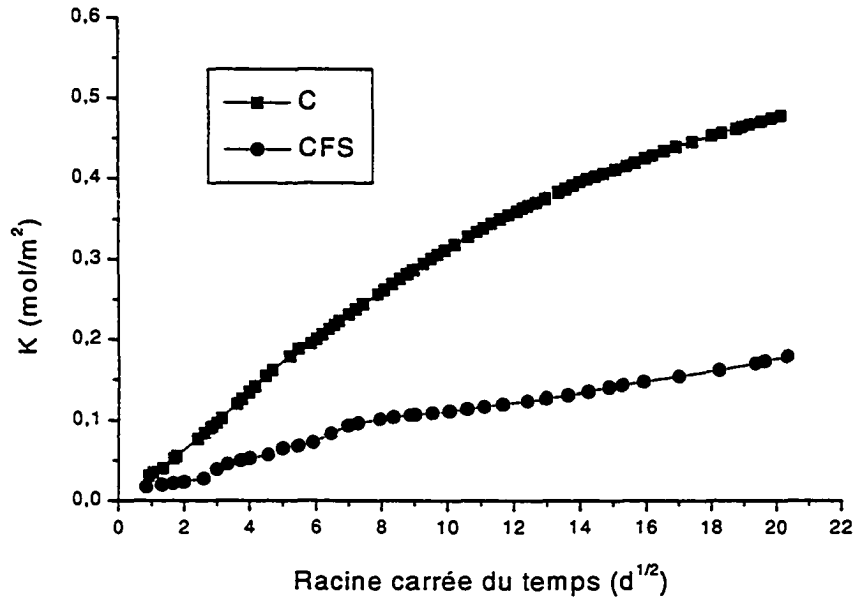


Figure 7-7 : Sodium lixivié en fonction de la racine carrée du temps.

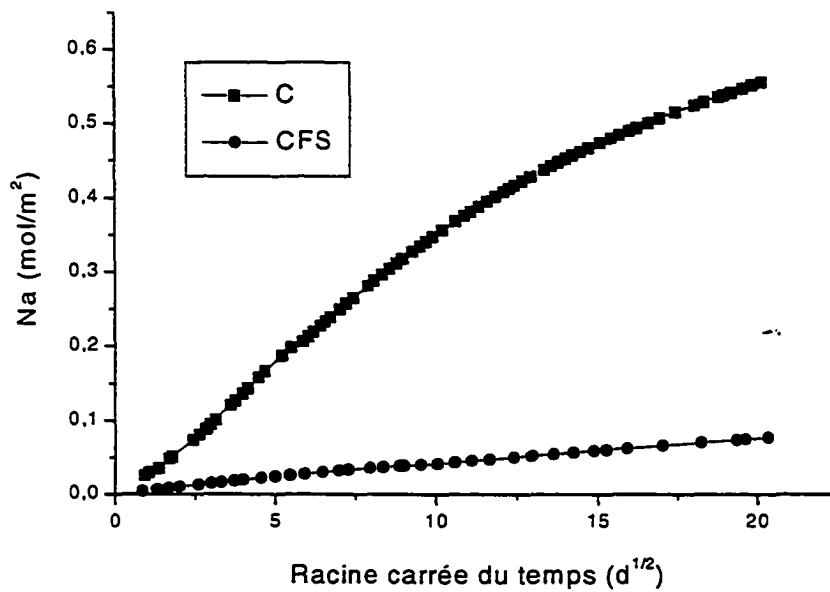


Figure 7-8 : Potassium lixivié en fonction de la racine carrée du temps.

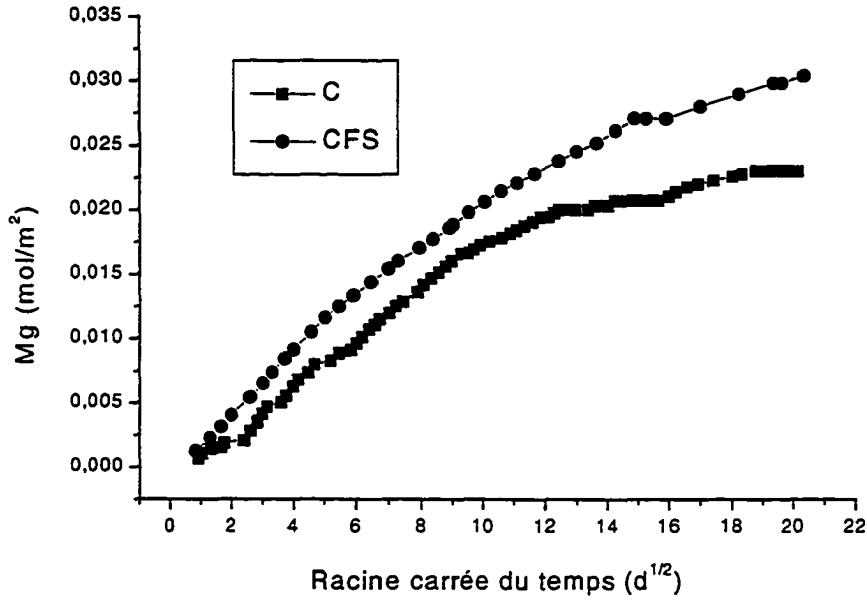


Figure 7-9 : Magnésium lixivié en fonction de la racine carrée du temps.

L'aluminium et le fer sont lixiviés en quantité trop faible pour être détectée par l'appareillage utilisé ($1 \mu\text{mol}/\ell$). Les analyses élémentaires de la phase solide avaient montré que leur répartition était homogène dans l'échantillon lixivié, sans démarcation entre la zone saine et la zone dégradée. On peut donc en conclure que ces éléments ne sont pas lixiviés de la pâte. FAUCON (1997) montre que l'aluminium et le fer s'incorporent dans les C-S-H de la couche dégradée.

7.2.2 Lixiviation du calcium et du silicium

Le point clé de notre étude réside dans le comportement des anhydres sous lixiviation. La DRX a montré que ce sont les silicates qui se dissolvent. Le flux de calcium résultant de cette dissolution peut être calculé. Le ciment utilisé contient 71% de C_3S et 13% de C_2S en masse (chap. 2, tableau 3-2). Le rapport molaire moyen C/S des silicates est donc de 2,846. Sachant que le flux de lixiviation du silicium pour la pâte CFS est de $0,12 \text{ mol} \cdot \text{jour}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-2}$, on en déduit que le flux de lixiviation du calcium dû à la dissolution des silicates est de $0,33 \text{ mol} \cdot \text{jour}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-2}$ (en supposant que le silicium lixivié est dû uniquement au ciment anhydre). Après 6 mois de lixiviation, une plaquette de $85,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ de surface (7 cm de diamètre par 4 mm de hauteur) aurait donc perdu $3,8 \times 10^{-2}$ mole de calcium.

Vérifions cette valeur à l'aide de l'épaisseur dégradée mesurée. Le degré d'hydratation calculé à partir de l'analyse d'images MEB est de 45% (voir section 2.1). La masse volumique des silicates anhydres dans la formulation CFS est donc de $693 \text{ kg}/\text{m}^3$ ($1500 \text{ kg}/\text{m}^3 \times 0,55 \times 0,84$). A 6 mois, l'épaisseur dégradée est de 1,15 mm, ce qui donne un volume total dégradé de $4,426 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ et donc une masse de silicates anhydres de 3,067 g. La masse molaire moyenne de C_3S et C_2S étant de 219,65 g/mol, on trouve qu'il s'est lixivié $1,4 \times 10^{-2}$ mole de silicates, soit $1,4 \times 10^{-2}$ mole de silicium et $4,0 \times 10^{-2}$ mole de calcium.

Les résultats concordent. Le flux total de calcium étant de $0,65 \text{ mol}\cdot\text{jour}^{-1/2}\cdot\text{m}^{-2}$, il reste $0,32 \text{ mol}\cdot\text{jour}^{-1/2}\cdot\text{m}^{-2}$ provenant des hydrates. La même concordance de résultats est obtenue pour les autres échéances de dégradation (Tableau 7-2).

Tableau 7-2 : Calcium lixivié en fonction du temps pour la formulation CFS (moles).

	3 mois	6 mois	12 mois	18 mois
Analyse des ions en solution	$2,7 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-2}$	$6,6 \times 10^{-2}$
Epaisseurs dégradées	$2,8 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-2}$	$6,4 \times 10^{-2}$

Concernant la pâte pure C, la première zone de lixiviation est constituée par la dissolution de la portlandite. Le calcium et le silicium résultant de la disparition des silicates du ciment anhydre proviennent principalement des zones 2 et 3 (Figure 3-8 à Figure 3-10). En outre, cette disparition est plus progressive que dans la cas de la formulation CFS (voir Figure 3-12). Il est donc difficile de réaliser un calcul similaire à celui effectué sur la formulation CFS.

7.2.3 Lixiviation du soufre

Le soufre est dosé sous forme de sulfates par chromatographie ionique. Les résultats obtenus sont assez surprenants : malgré une cinétique de lixiviation des autres éléments majoritaires nettement plus faible pour la pâte CFS que pour la pâte pure, on observe un flux de lixiviation des sulfates trois fois plus élevé pour la pâte CFS (Tableau 7-1). Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce phénomène :

- A) une fixation des sulfates plus importante sur des C-S-H de faible rapport C/S;
- B) une déstabilisation précoce de l'ettringite dans la pâte CFS.

D'une part, il a été montré à la section 5.2 que les C-S-H de la pâte CFS sont de rapport C/S plus faible que ceux de la pâte pure C. REGOURD et coll. (1981) avaient déjà mis en évidence le fait que les C-S-H pouzzolaniques étaient plus riches en silice que les C-S-H primaires. DIVET et RANDRIAMBOLONA (1998) ont montré que la capacité d'adsorption des sulfates sur les C-S-H était importante et dépendait du pH, de la température et de la force ionique de la solution. Ils soulignent le fait que cette capacité de fixation des sulfates augmente avec la température. Une explication possible selon les auteurs est qu'une élévation de la température de formation des C-S-H entraîne une structure plus désordonnée et plus polymérisée (chaînes de silicates plus longues) [MORANVILLE, 1995]. Or KLUR (1996) a montré par résonance magnétique nucléaire du silicium à l'état solide que les C-S-H de faible C/S avaient des chaînes de silicates plus longues que les C-S-H de fort C/S (plus grand nombre de Q2). Il est donc possible qu'il y ait une plus grande quantité de sulfates adsorbés sur les C-S-H de la pâte CFS ; et donc une plus grande quantité de sulfates libérés lors de l'attaque des C-S-H de cette pâte par l'eau déminéralisée.

D'autre part, on sait qu'à 25°C , l'ettringite est peu soluble (produit de solubilité de $2,8 \times 10^{-45}$) et est stable pour un domaine de pH compris entre 10,5 et 12,5 [GLASSER et coll., 1995]. Dans une pâte de ciment hydratée, le pH de la solution interstitielle est fortement basique et tamponné par la portlandite [VERNET, 1992]. Le pH de la pâte CFS est également très basique à cause des alcalins présents en forte quantité dans la solution interstitielle. Par contre, le fort dosage en fumée de silice conduit à la consommation quasi-totale de la portlandite. Le pH n'est donc pas tamponné dans cette pâte. Ainsi, dès que les alcalins sont

lixiviés, le pH chute, l'ettringite devient instable et se dissout. L'analyse minéralogique de la pâte CFS après lixiviation (Figure 3-4 à Figure 3-7) montre que l'ettringite disparaît souvent dès la première zone de dégradation. On a ainsi une lixiviation des sulfates sur toute l'épaisseur dégradée. Le profil élémentaire de la pâte CFS après 6 mois de lixiviation (Figure 5-2) illustre bien ce phénomène. En revanche, pour la pâte pure C, la première zone de lixiviation ne voit que la dissolution de la portlandite (Figure 3-8 à Figure 3-10). La disparition de l'ettringite se produit uniquement dans la zone superficielle. Les sulfates sont donc présents dans une grande partie de la zone dégradée, tel que l'indique le profil élémentaire de la pâte pure (Figure 5-6). Cette plus grande stabilité de l'ettringite dans la zone dégradée de la pâte pure pourrait expliquer le plus faible taux de lixiviation des sulfates.

Ces deux hypothèses nous semblent plausibles. Cependant, des investigations plus poussées sur l'influence du rapport C/S des C-S-H sur le taux de fixation des sulfates nous apparaissent nécessaires. Selon nous, la seconde explication est plus probable, à savoir que l'ettringite est moins stable dans la pâte CFS que dans la pâte pure. Nos résultats précédents concernant la composition élémentaire et minéralogique des pâtes CFS et C après lixiviation semblent confirmer cette hypothèse.

Ce comportement de l'ettringite dans la pâte CFS suite au processus de lixiviation soulève la question de l'ettringite primaire différée due à l'hydratation du C_3A résiduel ou les problèmes causés par la formation d'ettringite expansive tardive dans les BPR. Est-ce que ce risque existe dans ce type de matériau ? Si oui, quelles en sont les causes en comment peut-on le prévenir ?

7.3 Conclusion

Le montage utilisé pour mesurer la cinétique de lixiviation des éléments engendre le même type de dégradation que celui utilisé pour la caractérisation du solide. Ceci a été démontré grâce à l'analyse minéralogique de l'échantillon après 13 mois de lixiviation.

Le flux de lixiviation des éléments majoritaires est proportionnel à la racine carrée du temps. L'équilibre chimique local est donc respecté.

Tel qu'observé en microscopie électronique à balayage et en porosimétrie au mercure, les fibres, le sable et le quartz broyé n'influencent pas la cinétique de lixiviation des éléments lorsqu'on exprime les résultats par rapport à la quantité de matière « lixiviable » contenue dans chaque formulation. Par contre, la pâte pure se lixivie nettement plus rapidement que les formulations contenant de la fumée de silice. Dans le cas du calcium, la dissolution de la portlandite est l'un des facteurs accélérant la cinétique de lixiviation de cette pâte.

Pour la pâte CFS, il a été montré que les flux de lixiviation du calcium et du silicium peuvent être attribués majoritairement à la dissolution de C_3S et C_2S dans la zone dégradée.

Enfin, le soufre représente un cas particulier. En effet, sa cinétique de lixiviation est trois fois plus rapide pour la pâte CFS que pour la pâte pure. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer ce phénomène:

- A) une fixation des sulfates plus importante sur des C-S-H de faible rapport C/S;
- B) une déstabilisation précoce de l'ettringite dans la pâte CFS.

Nos observations expérimentales précédentes sur la composition élémentaire et minéralogique des pâtes CFS et C nous font plutôt opter pour la seconde explication. Cependant, ce comportement des sulfates soulève la question de la formation d'ettringite primaire différée dans les BPR.

8. CONCLUSION

L'analyse des phases liquide et solide a confirmé que l'équilibre chimique local était respecté dans le BPR soumis à une attaque par de l'eau déminéralisée. Expérimentalement, cela se traduit par une zonation du matériau et une cinétique de lixiviation proportionnelle à la racine carrée du temps.

Les analyses sur solide ont montré que l'avancement du front de lixiviation était le même pour le BPR et la pâte CFS, ce qui signifie que la présence de fibres, quartz broyé ou sable n'influe pas sur la cinétique de lixiviation. Cela a d'ailleurs été confirmé par l'analyse chimique du lixiviat. Les données recueillies sur la pâte CFS sont donc directement applicables au BPR.

Les études effectuées démontrent que les silicates du ciment anhydre (C_3S et C_2S) disparaissent dans la couche dégradée. C'est ce phénomène qui est prépondérant dans l'évolution de la microstructure des BUHP. Cependant, tant qu'il subsiste un cœur sain, la porosité créée par le départ de ces composés a des conséquences limitées sur les propriétés du matériau partiellement dégradé. En effet, pour un échantillon de 4 mm d'épaisseur dégradé à 47 %, l'augmentation de porosité globale reste négligeable.

L'étude de la diffusivité des BUHP après lixiviation a posé certains problèmes du fait d'une diffusion parasite par les bords sous la flasque. Ce phénomène a été mis en évidence par TOGNAZZI (1998). Pour un échantillon sain, cela conduit à une surestimation systématique du coefficient de diffusion d'environ 7 %. Par contre, pour un matériau comme le BPR partiellement dégradé latéralement, cet artefact cause une augmentation importante (plusieurs ordres de grandeur) du coefficient de diffusion mesuré. Le logiciel aux éléments finis CASTEM2000 a permis de modéliser numériquement l'essai de diffusion réalisé et d'évaluer les coefficients de diffusion qui auraient normalement dû être mesurés lors de l'essai. Les résultats vont alors dans le même sens que les autres études expérimentales, à savoir que ce sont les propriétés de la zone saine qui contrôlent le comportement global du matériau partiellement dégradé.

Le suivi de la cinétique de lixiviation ainsi que les analyses élémentaires et minéralogiques de la pâte ont montré que les sulfates sont plus instables dans la pâte CFS que dans une pâte pure. Nous pensons que cela peut s'expliquer par l'absence de portlandite pour tamponner le pH dans cette pâte. Cette observation nous amène à soulever le problème de la formation différée d'ettringite primaire dans les BPR. En effet, dans l'optique d'une durée de service de plusieurs centaines d'années, il serait intéressant de définir si ce risque peut exister pour les BPR.

CHAPITRE 4

MODELISATION

1. INTRODUCTION

La phase expérimentale a montré que la dégradation progressait suivant un front net de dissolution des anhydres. La lixiviation des espèces est limitée par la diffusion, ce qui conduit à une cinétique de dégradation proportionnelle à la racine carrée du temps. Les expérimentations ont permis de rassembler des données semi-quantitatives sur le matériau avant dégradation (degré d'hydratation global, analyses élémentaires et minéralogiques, ...) et quantitatives sur sa cinétique de dégradation (flux de lixiviation).

Le processus d'altération se résume en une zone poreuse qui progresse et permet l'évacuation des anhydres résiduels, donc leur dissolution. Cette dissolution est extrêmement lente (négligeable) dans la zone saine. Par contre, elle est instantanée dès que la zone poreuse atteint le clinker anhydre. C'est ce processus que nous tenterons de modéliser dans ce chapitre.

Pour modéliser la dégradation d'un matériau cimentaire de faible E/C, certaines données quantitatives sur son état avant dégradation sont nécessaires (taux de réaction des différentes phases anhydres et de la fumée de silice notamment). Ces données n'ont pu être acquises avec précision expérimentalement. Le modèle d'hydratation développé par BENTZ et GARBOCZI a donc été utilisé pour obtenir ces informations.

Les résultats de cette modélisation ainsi que les principales conclusions dégagées lors de la phase expérimentale ont ensuite servi à modéliser le processus d'attaque du BPR par l'eau pure à l'aide du code de calcul DIFFU-Ca. La cinétique de dégradation obtenue numériquement est alors comparée à celle mesurée expérimentalement.

La première partie de ce chapitre portera donc sur l'étude des pâtes CFS, C et THP à l'aide du modèle d'hydratation de BENTZ et GARBOCZI. La modélisation du comportement à long terme des BPR sera abordée dans la seconde partie.

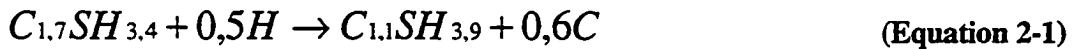
2. MODELE D'HYDRATATION DE BENTZ ET GARBOCZI

Le but de cette modélisation est de « recréer » la matrice du BPR (pâte CFS) numériquement, de comparer les propriétés physico-chimiques calculées avec le modèle à celles obtenues expérimentalement, puis de simuler le processus de lixiviation. Nous espérons ainsi dépasser les limites rencontrées lors de la phase expérimentale et acquérir de nouvelles données sur le comportement à long terme du BPR, notamment sur la diffusivité après lixiviation.

2.1 Microstructure avant et après hydratation

La première étape de la modélisation a consisté à étudier la microstructure. Afin de bien comprendre les mécanismes d'hydratation dans le BPR, et à titre comparatif, la pâte THP du LCPC ainsi que la pâte pure C ont également été modélisées. Il sera ainsi possible de voir l'influence de la présence et du dosage en fumée de silice. Par contre, le modèle ne permet pas de simuler l'application d'un traitement thermique. Nous ferons donc l'hypothèse que le traitement thermique se traduit uniquement par une thermoactivation, c'est-à-dire une accélération de la cinétique des réactions. En conséquence, le résultat final de la modélisation devrait correspondre aux valeurs expérimentales.

Lorsque la fumée de silice est en excès, on peut ou non autoriser la conversion des C-S-H primaires en C-S-H pouzzolaniques par la relation suivante :














Les deux possibilités ont été envisagées lors de la modélisation.

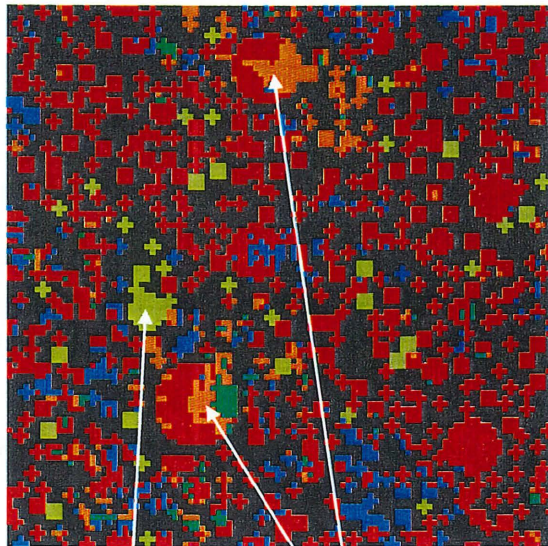
2.1.1 Pâte CFS

Tout d'abord, le ciment utilisé a été modélisé tel que présenté au chapitre 1. Les fumées de silice sont représentées par des sphères de 1 pixel ajoutées au moment de lancer le programme d'hydratation. La Figure 2-1 montre deux coupes (plans de coupe à la cote $z=0$ et $z=50$ pixels) de la microstructure avant et après hydratation.

Code de couleur :

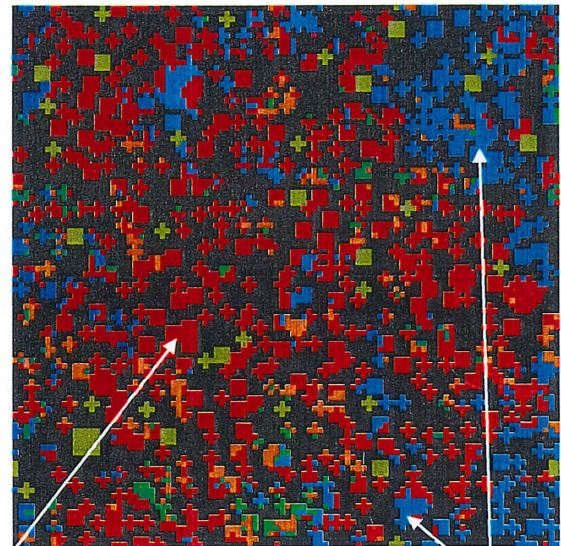
 C_3S	 C_2S	 C_3A	 C_4AF	 gypse	 portlandite
 aluminates	 $C-S-H_{prim}$	 F.S.	 $C-S-H_{pouzz}$	 porosité	

Avant hydratation



gypse

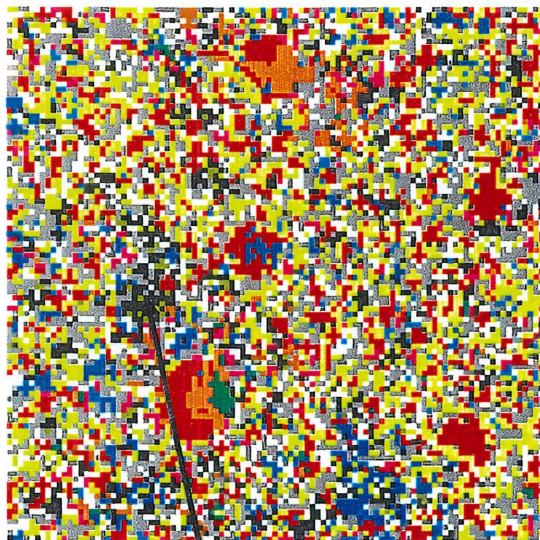
C_4AF



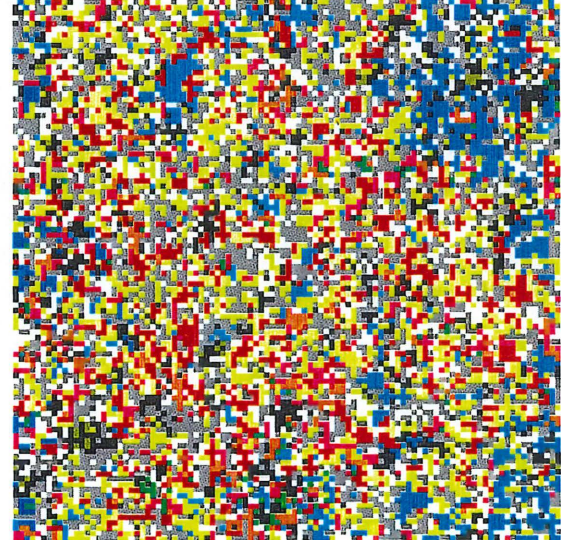
C_3S

C_2S

Après hydratation



Porosité d'autodessiccation



a) Plan de coupe à $z=0$

b) Plan de coupe à $z=50$

Figure 2-1 : Microstructure de la pâte CFS avant et après hydratation complète de l'eau.

Le plan de coupe a) contient plusieurs grains de clinker de taille importante. On remarque que ceux-ci s'hydratent peu du fait de leur faible surface spécifique. Les réactions primaires et de pouzzolanité sont limitées par la quantité d'eau disponible. En effet, plus de 99% de l'eau introduite dans le modèle a réagi. Il subsiste donc beaucoup de clinker anhydre et de fumée de silice résiduelle dans la pâte hydratée. Par contre, la majeure partie du gypse semble avoir été consommée. Cette réaction entraîne la création d'une porosité isolée dite d'« autodessiccation ». Après vérification avec un « burning » algorithme, il s'avère que ces pores ne sont pas percolants.

Le plan de coupe b) permet de voir que le C_2S est très peu hydraté comparé au C_3S . De même, la plus grande réactivité du C_3A par rapport au C_4AF est mise en évidence. Le Tableau 2-1 donne le degré d'hydratation (en volume) obtenu avec le modèle pour chacun des constituants.

Tableau 2-1 : Degré d'hydratation des différentes phases (% volumique).

	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Gypse	Fumée de silice
Conversion des C-S-H primaires autorisée	49	12	53	17	80	28
Conversion des C-S-H primaires non autorisée	49	12	52	18	80	28

Les résultats sont sensiblement les mêmes que la conversion des C-S-H primaires en C-S-H pouzzolaniques soit autorisée ou non. Le degré d'hydratation global est de 41 % en volume, soit 40 % en masse. Cette valeur est légèrement inférieure à celle mesurée expérimentalement sur la pâte CFS par analyse d'images MEB (45 %). Cela pourrait s'expliquer par le fait qu'un traitement thermique a été appliqué après le démoulage, lequel active la réaction d'hydratation, phénomène n'étant pas pris en compte par le modèle. Toutefois, étant donné que pratiquement toute l'eau a réagi, cette explication est peu plausible.

D'après les images de la Figure 2-1, la majorité du gypse a réagi. Cependant, moins de 30 % de la fumée de silice a été consommée. Comme nous l'avons observé en microscopie électronique à balayage, ces fumées de silice résiduelles se retrouvent dans la pâte hydratée. Elles en représentent même 15 % (voir Figure 2-3).

La Figure 2-2 montre les proportions de chaque constituant avant l'hydratation. La Figure 2-3 donne la composition de la pâte hydratée lorsque la conversion des C-S-H est permise et la Figure 2-4 lorsqu'elle ne l'est pas. La seule différence notable entre ces deux dernières se situe au niveau du rapport $C-S-H_{primaires}/C-S-H_{pouzzolaniques}$.

La portlandite ne représente que 2% du volume total de la pâte du fait du fort dosage en fumée de silice. La porosité totale de la pâte CFS mesurée expérimentalement par porosimétrie au mercure est de 4 % par opposition aux 6 % donnés par la modélisation. Toutefois, le modèle comptabilise tous les vides alors que la porosimétrie par intrusion de mercure n'accède qu'à la porosité « connectée ». Cette différence de résultats semble donc tout à fait logique.

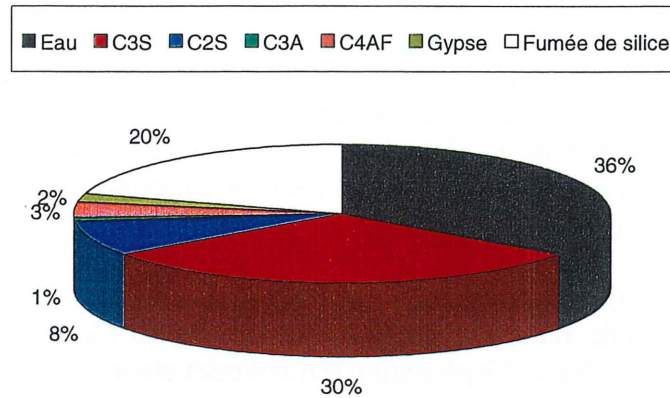


Figure 2-2 : Composition de la pâte CFS avant hydratation.

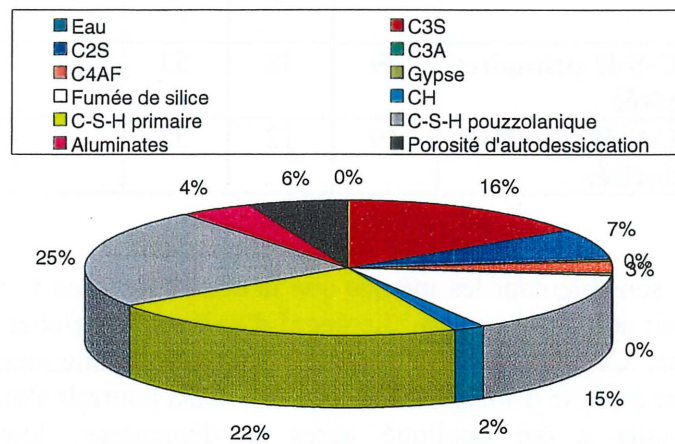


Figure 2-3 : Composition de la pâte hydratée (conversion des C-S-H permise).

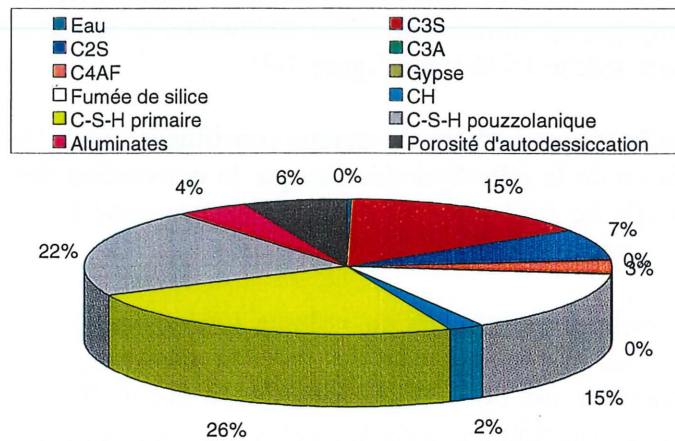


Figure 2-4 : Composition de la pâte hydratée (conversion des C-S-H non permise).

De la Figure 2-5 à la Figure 2-8 est présentée l'évolution de la quantité des différentes phases (en terme de pixels) durant les 1000 premiers cycles d'hydratation lorsque la conversion des

C-S-H est autorisée. Le programme effectue en tout 5000 cycles, ce qui correspond approximativement à 1000 jours d'hydratation pour une pâte de ciment pure [BENTZ, 1997a]. Après 1000 cycles (200 jours), le degré d'hydratation a déjà atteint plus de 99% de sa valeur finale étant donnée la faible quantité d'eau disponible.

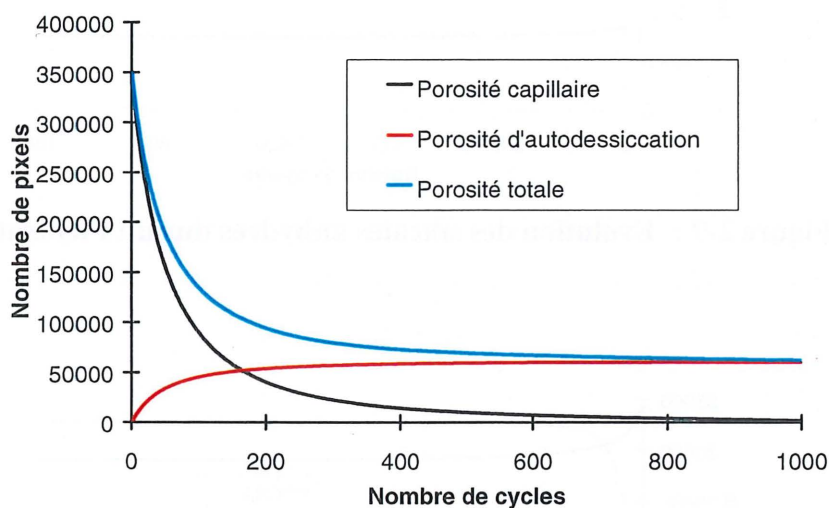


Figure 2-5 : Evolution de la porosité durant l'hydratation.

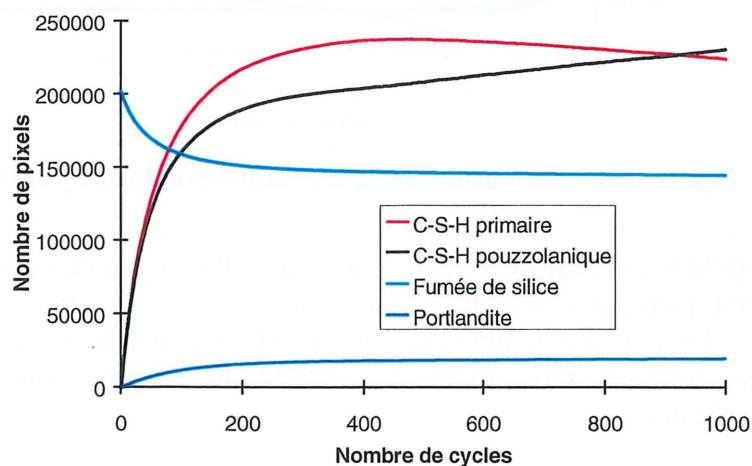


Figure 2-6 : Evolution des C-S-H durant l'hydratation.

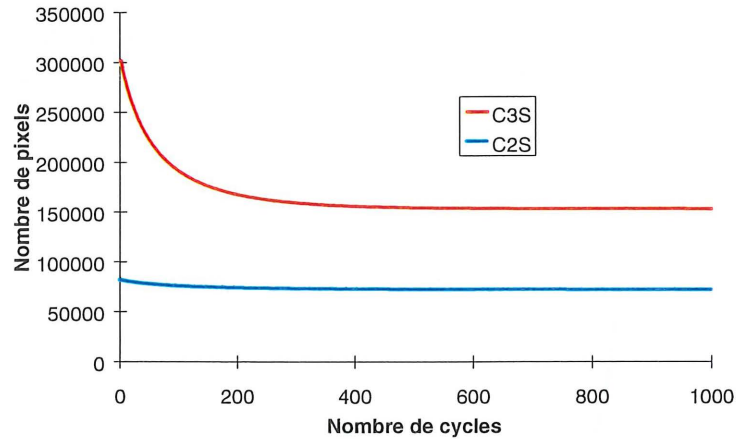


Figure 2-7 : Evolution des silicates anhydres durant l'hydratation.

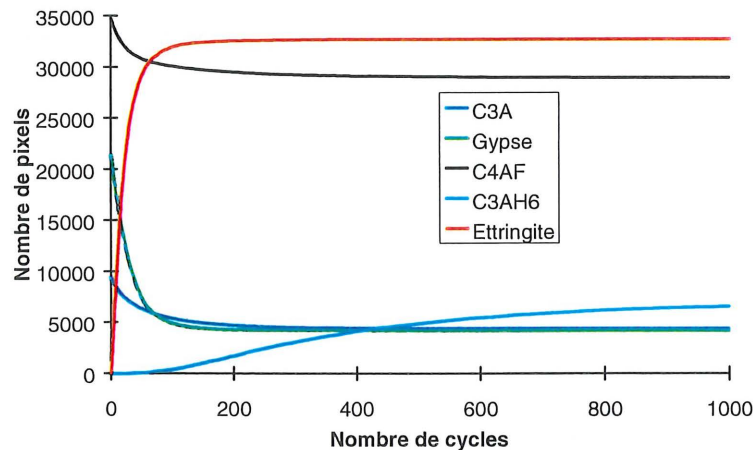


Figure 2-8 : Evolution des aluminates durant l'hydratation.

La porosité capillaire est constituée par l'eau résiduelle. Comme on l'a vu précédemment, celle-ci est pratiquement consommée en entier par les réactions d'hydratation et de pouzzolanité. La porosité d'autodessiccation est la porosité créée par la formation des hydrates. Elle augmente rapidement, puis atteint une valeur seuil lorsque les réactions s'arrêtent faute d'eau.

La quantité de fumée de silice diminue au fur et à mesure qu'il y a génération de portlandite, puis ces deux valeurs atteignent un palier, sans doute également parce que toute l'eau a été utilisée. La formation des C-S-H primaires croît rapidement durant les 200 premiers cycles (40 jours), atteint un maximum, puis décroît doucement suite à leur conversion en C-S-H pouzzolaniques. Lorsque la conversion n'est pas autorisée, la production de ces deux types de C-S-H plafonne.

La Figure 2-7 illustrant la consommation des silicates du clinker au cours de l'hydratation met en évidence la plus grande réactivité du C_3S et l'arrêt de la réaction d'hydratation après 200 cycles.

La formation d'ettringite se produit pendant les 100 premiers cycles (20 jours) qui correspondent également à une diminution de la quantité de C_3A , de C_4AF et de gypse. Cependant, on n'observe pas la conversion de cette ettringite en monosulfoaluminate. Dans le modèle, cette conversion n'est possible que lorsqu'au moins 95 % du gypse a été consommé. Or le Tableau 2-1 indique que seulement 80 % du gypse a réagi. L'absence d'AFm dans la pâte CFS se remarque également de manière expérimentale sur les diffractogrammes de rayons X (chap. 3, section 3.2). Par ailleurs, on note la formation d'une quantité non négligeable de C_3AH_6 . Cet hydrogrenat résulte de la rencontre de « pixels diffusifs » de C_3A avec des « pixels d'eau ».

2.1.2 Pâte THP

La pâte THP a été « reconstruite » de la même façon que la pâte du BPR. La Figure 2-9 montre la répartition des phases avant hydratation, la Figure 2-10 la répartition après hydratation lorsque la conversion des C-S-H primaires en C-S-H pouzzolaniques est autorisée et enfin, la Figure 2-11, la composition de la pâte hydratée sans conversion.

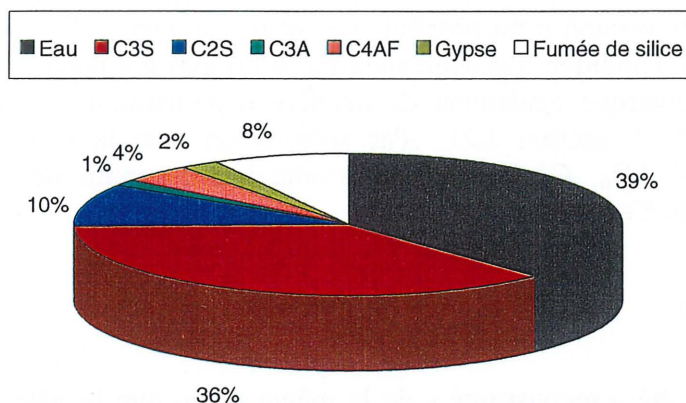


Figure 2-9 : Composition de la pâte THP avant hydratation.

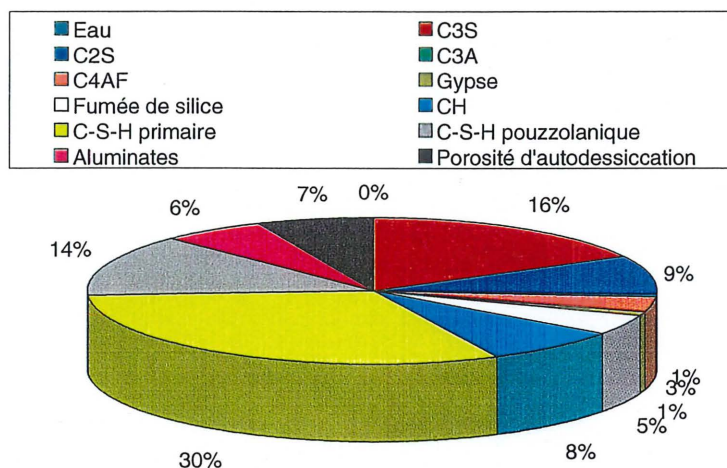


Figure 2-10 : Composition de la pâte THP hydratée (conversion permise).

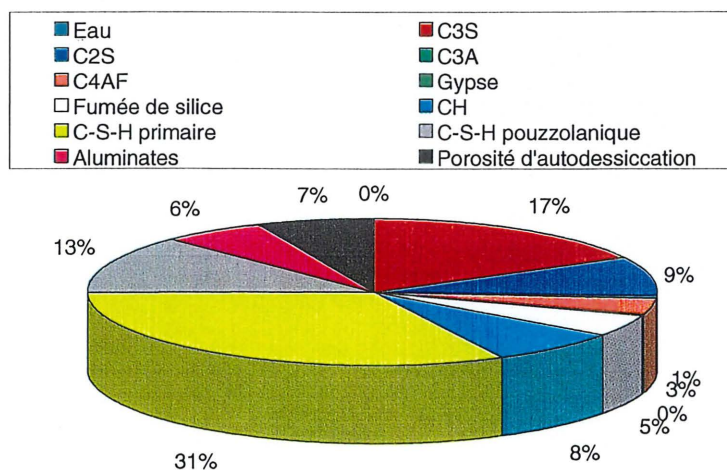


Figure 2-11 : Composition de la pâte THP hydratée (conversion non permise).

La pâte THP possède un rapport E/C identique à celui de la pâte CFS et le même ciment a été utilisé. La différence majeure provient du dosage en fumée de silice : celle-ci représente 20 % de la pâte CFS avant hydratation contre 8 % seulement pour THP. La pâte THP hydratée contient donc très peu de fumée de silice résiduelle. De plus, la portlandite représente un volume plus important (8 % contre 2 %).

Le Tableau 2-2 donne le degré d'hydratation (en volume) obtenu avec le modèle pour chacun des constituants.

Tableau 2-2 : Degré d'hydratation des différentes phases (% volumique).

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse	Fumée de silice
Conversion des C-S-H primaires autorisée	53	12	57	18	71	42
Conversion des C-S-H primaires non autorisée	53	13	56	19	87	42

Encore une fois, les résultats sont pratiquement les mêmes avec et sans conversion des C-S-H, l'eau disponible étant le facteur contrôlant l'évolution de la microstructure. Le degré d'hydratation global est de 44 % en volume, soit 43 % en masse. La valeur trouvée par analyses d'images MEB par BAROGHEL BOUNY (1994) est de 43 %. Donc la modélisation apparaît simuler correctement l'expérimentation.

De la Figure 2-12 à la Figure 2-15 est présentée l'évolution des différentes phases durant les 1000 premiers cycles (200 jours) d'hydratation lorsque la conversion des C-S-H est autorisée.

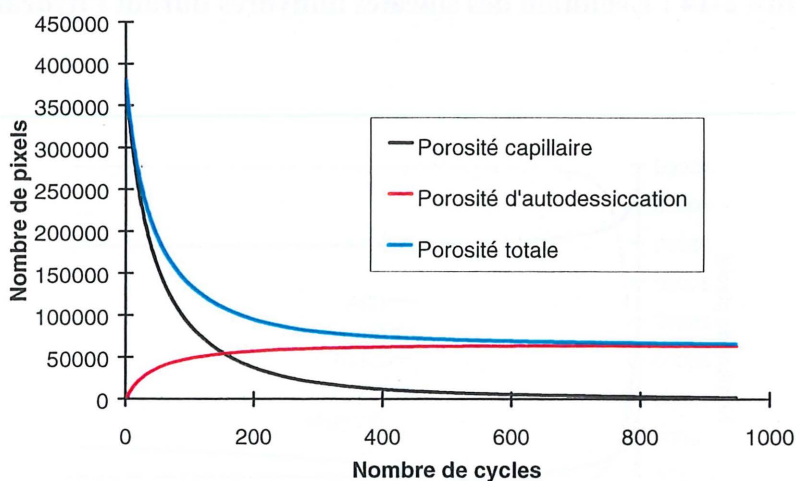


Figure 2-12 : Evolution de la porosité durant l'hydratation.

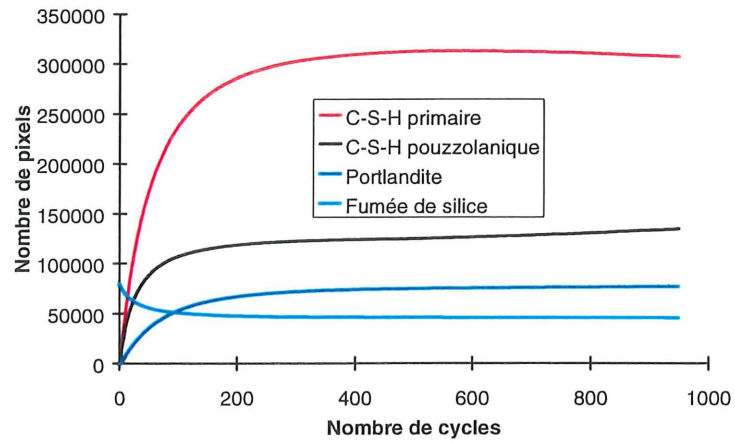


Figure 2-13 : Evolution des C-S-H durant l'hydratation.

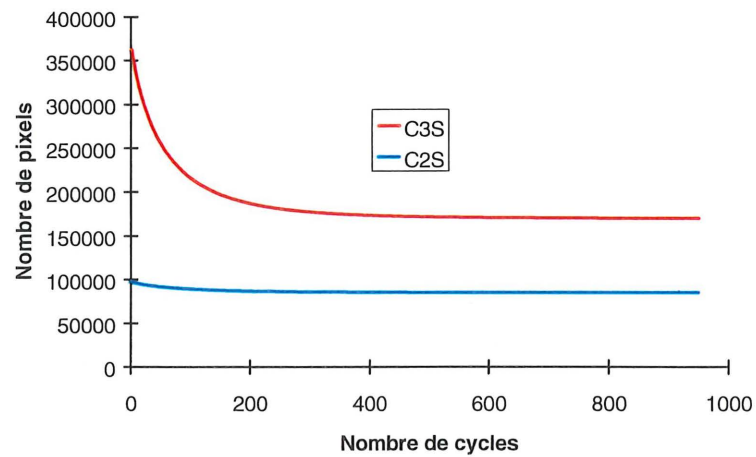


Figure 2-14 : Evolution des silicates anhydres durant l'hydratation.

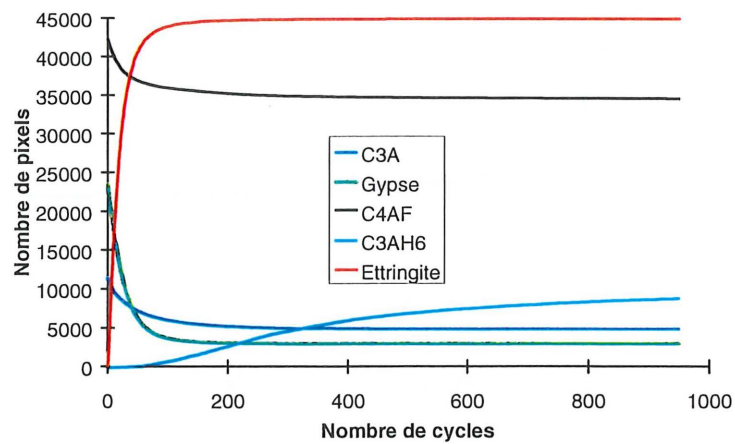


Figure 2-15 : Evolution des aluminates durant l'hydratation.

L'évolution des différentes phases de la pâte THP durant l'hydratation est similaire à celle de la pâte CFS, à l'exception de la quantité de C-S-H pouzzolaniques formée : comme le dosage en fumée de silice est moindre, ceux-ci sont moins nombreux.

2.1.3 Pâte pure C

La dernière pâte modélisée ne contient pas de fumée de silice. La Figure 2-16 et la Figure 2-17 donnent sa composition avant et après hydratation.

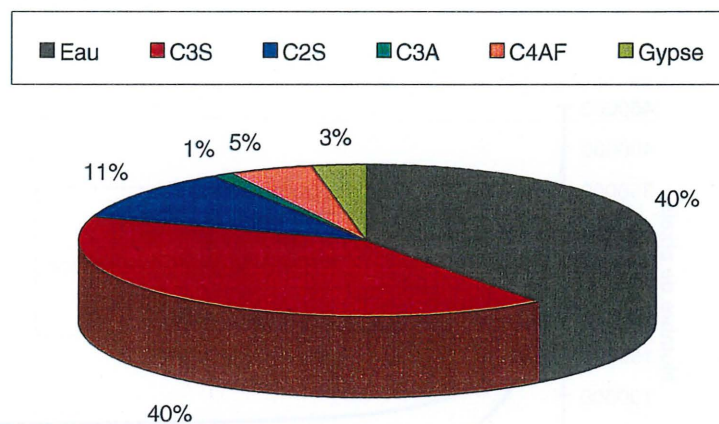


Figure 2-16 : Composition de la pâte pure C avant hydratation.

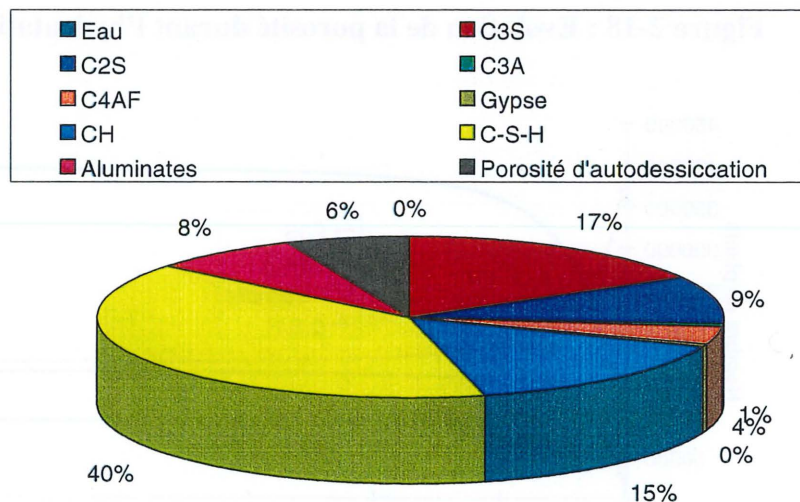


Figure 2-17 : Composition de la pâte pure C hydratée.

La portlandite représente (en volume) 15 % de la pâte hydratée, soit 24 % du total des hydrates, ce qui constitue une valeur classique pour une pâte de ciment CPA. La quantité d'aluminates est également conforme aux valeurs généralement admises, soit 13 % du volume d'hydrates formés. Par contre, la porosité totale est plus faible que celle trouvée

expérimentalement par porosimétrie au mercure (6 % vs 11 %). Le Tableau 2-3 donne les degrés d'hydratation des différents constituants.

Tableau 2-3 : Degré d'hydratation des différentes phases (% volumique).

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse
59	15	59	22	85

Le degré d'hydratation global est de 50 %. Comme dans le cas de la pâte CFS, cette valeur est plus faible que les 57 % trouvés expérimentalement. L'évolution des phases durant les 1000 premiers cycles (200 jours) d'hydratation est présentée de la Figure 2-18 à la Figure 2-20.

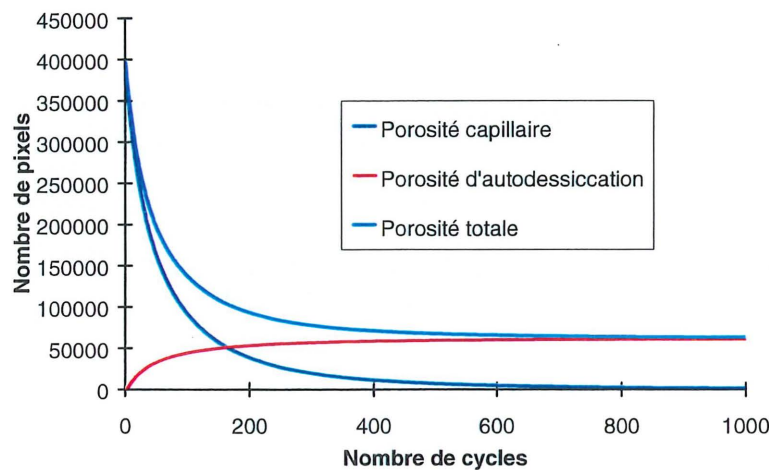


Figure 2-18 : Evolution de la porosité durant l'hydratation.

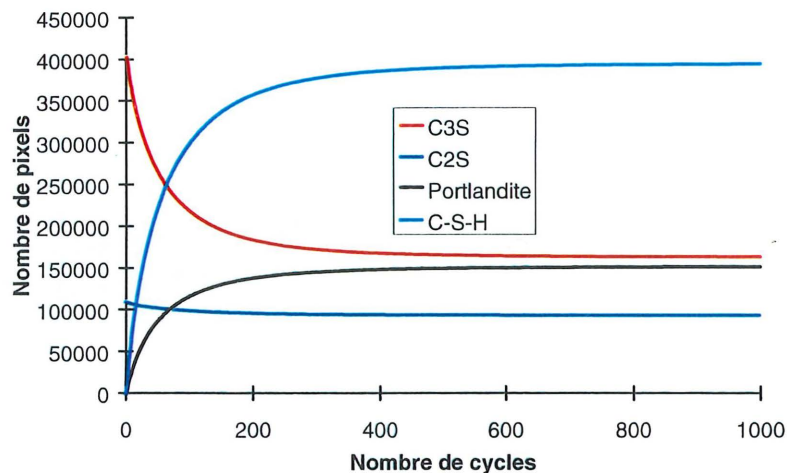


Figure 2-19 : Evolution des silicates durant l'hydratation.

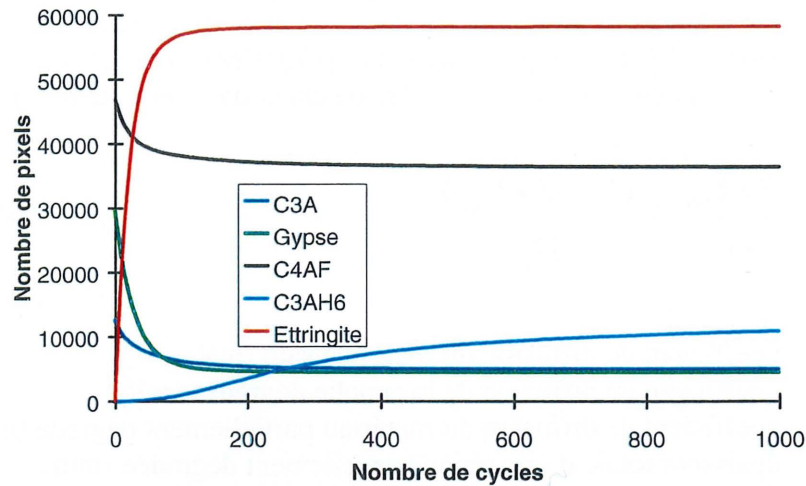


Figure 2-20 : Evolution des aluminates durant l'hydratation.

Ces figures confirment le fait que la microstructure des pâtes à ultra hautes performances est fortement conditionnée par la quantité d'eau disponible. Il y a une compétition entre les diverses réactions d'hydratation et de pouzzolanicité. **La majeure partie des constituants a réagi après seulement 100 cycles (20 jours) d'hydratation et il n'y a plus d'évolution significative de la microstructure après 400 cycles (80 jours).**

2.2 Diffusion du tritium

Le modèle utilisé pour simuler la diffusion du tritium dans les pâtes CFS, THP et C procède par analogie électrique. Il convient de multiplier les résultats de la simulation par le coefficient de diffusion du tritium dans l'eau pure ($2,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) pour se ramener aux valeurs expérimentales.

Suite aux études récentes menées par BENTZ au NIST (communication personnelle), les valeurs de conductivité suivantes ont été utilisées pour la modélisation (Tableau 2-4).

Tableau 2-4 : Conductivités relatives utilisées pour la modélisation.

Phase	Conductivité
Porosité	1
C-S-H primaires	0,0025
C-S-H pouzzolanique	0,0005
Autres phases	0

Il s'agit de valeurs relatives par rapport à la conductivité des pores remplis d'eau qui est considérée comme maximale. Hormis les C-S-H, toutes les phases se présentent sous forme cristallisée. On suppose donc que leur conductivité est nulle. Il est possible de considérer que seule la porosité capillaire participe à la diffusion. Dans ce cas, une conductivité nulle est assignée à la porosité d'autodessiccation. Ces deux possibilités ont été modélisées.

Pour simuler la lixiviation d'une phase, C_3S par exemple, on lui assigne la conductivité des pores (1). C'est comme si la phase en question était remplacée par de la porosité. Le coefficient de diffusion d'une plaquette de 4 mm partiellement dégradée se calcule en utilisant un modèle de diffusion en série dans le matériau sain et dans les couches dégradées:

$$\frac{L}{D_g} = \frac{2 \cdot E_d}{D_d} + \frac{(L - 2 \cdot E_d)}{D_s} \quad (\text{Equation 2-2})$$

Avec : D : coefficient de diffusion du matériau sain (m^2/s)
 D_d : coefficient de diffusion de la couche dégradée (m^2/s)
 D_g : coefficient de diffusion du matériau partiellement dégradé (m^2/s)
 L : épaisseur totale du matériau partiellement dégradé (mm)
 E_d : épaisseur de la zone dégradée sur une face, déterminée expérimentalement (mm)

La modélisation permet de connaître l'influence de la lixiviation d'une phase donnée sur la diffusivité, ce qui est impossible par l'expérimentation. Nous avons donc calculé le coefficient de diffusion lorsque seuls C_3S et C_2S sont lixiviés, puis comparé les résultats lorsqu'on ajoute la lixiviation du gypse, de la portlandite et de l'ettringite.

2.2.1 Diffusion avant lixiviation

Le Tableau 2-5 compare les résultats de la modélisation aux valeurs expérimentales. Pour les pâtes avec fumée de silice, les cas avec et sans conversion des C-S-H primaires en C-S-H pouzzolaniques ont été traités. Pour toutes les pâtes étudiées, la porosité est si faible qu'il est impossible d'établir un chemin de percolation à travers les pores. Cela signifie qu'une partie importante du transport diffusif s'effectue à travers la porosité des C-S-H. Afin d'évaluer le rôle joué par la porosité d'autodessiccation sur la diffusion, le coefficient de diffusion a été calculé d'une part en considérant uniquement la porosité capillaire, et d'autre part en considérant la porosité totale.

Tableau 2-5 : Coefficients de diffusion du tritium avant lixiviation (m^2/s).

	Modélisation Porosité capillaire seulement	Modélisation Porosité totale	Valeurs expérimentales
CFS avec conversion des C-S-H	$2,6 \times 10^{-13}$	$5,5 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-14}$
CFS sans conversion des C-S-H	$2,9 \times 10^{-13}$	$6,3 \times 10^{-13}$	$1,5 \times 10^{-14}$
THP avec conversion des C-S-H	$3,4 \times 10^{-13}$	$8,1 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-13}$
THP sans conversion des C-S-H	$3,6 \times 10^{-13}$	$8,6 \times 10^{-13}$	$1,2 \times 10^{-13}$
Pâte pure C	$3,5 \times 10^{-13}$	$9,2 \times 10^{-13}$	$5,4 \times 10^{-13}$ *

*pour une pâte CPA E/C=0,25 (microfissuration probable de la pâte pure étudiée, voir chap. 3, section 6.3)

Les résultats du modèle d'hydratation étaient comparables aux résultats expérimentaux. Par contre, la modélisation du processus diffusionnel par analogie électrique s'avère moins représentative. Cela peut peut-être s'expliquer par le fait que les modèles développés par BENTZ et GARBOCZI ont été validés sur des matériaux cimentaires de rapport E/C compris entre 0,40 et 0,60. Avec un E/C de 0,20, nous sommes donc en dehors du domaine de validité du modèle. De plus, en ce qui concerne la pâte CFS, le modèle ne prend pas en compte l'effet du traitement thermique.

Malgré les écarts observés, il reste que ce modèle peut permettre de mieux comprendre l'effet des différents constituants sur le transport par diffusion. Nous l'utiliserons donc pour dégager des tendances générales qui n'auraient pu être mises en évidence par l'expérimentation.

Comme dans l'étude de la microstructure, on n'observe pas de différences significatives lorsque la conversion des C-S-H est autorisée ou non. On remarque seulement des coefficients de diffusion légèrement plus faibles lorsque la conversion des C-S-H primaires en C-S-H pouzzolaniques est permise. Cela s'explique par le fait que les C-S-H pouzzolaniques possèdent une conductivité plus faible. Ce point démontre la cohérence des résultats donnés par le modèle. La pâte CFS contenant plus de fumée de silice (donc plus de C-S-H pouzzolaniques) a ainsi une diffusivité plus faible que la pâte THP. Par contre, il est surprenant de voir que la pâte pure C a un coefficient de diffusion pratiquement équivalent à celui de la pâte THP, alors que tous les résultats expérimentaux de coefficients de diffusion du tritium tirés de la littérature montrent bien l'effet bénéfique apporté par la fumée de silice (voir chap. 3, Tableau 6-3). Une faiblesse du modèle actuel semble donc se situer dans la façon de prendre en compte la pouzzolanicité. Peut-être faudrait-il revoir les valeurs de conductivités assignées aux C-S-H ?

En moyenne, le coefficient de diffusion est doublé lorsque la porosité d'autodessiccation participe au transport diffusionnel. Celle-ci a donc une influence non négligeable, comme c'est généralement le cas dans les matériaux à ultra hautes performances. L'étude de la microstructure donnée par le modèle d'hydratation a révélé que la porosité capillaire représente moins de 1 % du volume total de la pâte hydratée contre 6-7 % pour la porosité d'autodessiccation (pour toutes les pâtes simulées). **Le réseau de diffusion s'établit donc majoritairement à travers les pores créés par la formation des hydrates (porosité d'autodessiccation) et les C-S-H.**

2.2.2 Diffusion après lixiviation

Afin de mieux cerner l'influence de la disparition de C_3S et C_2S dans la zone dégradée, le coefficient de diffusion a été calculé d'abord en ne tenant compte que de la lixiviation de ces composés, puis en ajoutant ensuite la lixiviation de la portlandite, du gypse et de l'ettringite. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Coefficients de diffusion du tritium après lixiviation (m^2/s).

	Modélisation C_3S et C_2S lixiviés	Modélisation C_3S , C_2S , portlandite, gypse et ettringite lixiviés
CFS avec conversion des C-S-H	$2,4 \times 10^{-11}$	$5,4 \times 10^{-11}$
CFS sans conversion des C-S-H	$2,3 \times 10^{-11}$	$5,5 \times 10^{-11}$
THP avec conversion des C-S-H	$4,0 \times 10^{-11}$	$1,9 \times 10^{-10}$
THP sans conversion des C-S-H	$4,4 \times 10^{-11}$	$1,8 \times 10^{-10}$
Pâte pure C	$5,2 \times 10^{-11}$	$3,7 \times 10^{-10}$

La pâte CFS hydratée contient 23 % de silicates anhydres si on considère la conversion des C-S-H et 22 % dans le cas inverse. En conséquence, leurs coefficients de diffusion après lixiviation sont pratiquement identiques. En revanche, la pâte THP et la pâte pure C contiennent 25 % ou 26 % de silicates anhydres. C'est pourquoi leurs coefficients de diffusion sont légèrement plus élevés.

Lorsqu'on ajoute la lixiviation de la portlandite, du gypse et de l'ettringite, la diffusivité de la pâte CFS n'augmente que d'un facteur 2. Ces phases supplémentaires ne représentent en fait que 6 % du volume total de la pâte hydratée. Quant à la pâte THP, le coefficient de diffusion après lixiviation de ces phases supplémentaires est multiplié environ par 4. Etant donné le plus faible dosage en fumée de silice de cette pâte, la portlandite, l'ettringite et le gypse totalisent 14 % du volume de la pâte après hydratation. L'augmentation la plus forte concerne la pâte pure (facteur 7), car la portlandite représente 15 % de la pâte et les aluminates 8 %. Le volume de ces phases est donc comparable à celui de C_3S et C_2S .

Lors des simulations numériques de l'essai de diffusion de la pâte CFS avec CASTEM2000, la valeur du coefficient de diffusion de la zone dégradée a été estimée à $2,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ à partir des travaux de TOGNAZZI, soit 1500 fois le coefficient de diffusion de la zone saine. Ce rapport D_s/D_d n'est que de 100 pour le modèle de BENTZ et GARBOCZI (en considérant la lixiviation de C_3S , C_2S , portlandite, gypse et ettringite).

En général, l'équation 2-2 est utilisée pour déduire le coefficient de diffusion de la zone dégradée à partir de la mesure expérimentale sur matériau sain (D_s) et sur matériau partiellement dégradé (D_g). En effet, seule la modélisation peut permettre de calculer directement le coefficient de diffusion de la zone dégradée (D_d). Seulement, quelle est la sensibilité de la formule si on cherche plutôt à calculer le coefficient global (D_g) d'un échantillon partiellement dégradé en fonction du coefficient de la zone dégradée (D_d) ? Le Tableau 2-7 présente le résultat de cette opération pour la pâte CFS, pour deux valeurs de la zone saine (expérience et modèle). Le cas $D_d/D_s = 10\,000$ n'existe pas physiquement pour $D_s = 5,5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, car cela conduit à $D_d > 2,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, le coefficient de diffusion du tritium dans l'eau pure.

Tableau 2-7 : Coefficient de diffusion global (Dg) de la pâte CFS partiellement dégradée calculé d'après l'équation 2-2 (m^2/s).

	3 mois ($E_d=0,40 \text{ mm}$)	6 mois ($E_d=0,58 \text{ mm}$)	12 mois ($E_d=0,75 \text{ mm}$)	18 mois ($E_d=0,93 \text{ mm}$)
$D_s=1,5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_d/D_s=10000$	$1,9 \times 10^{-14}$	$2,1 \times 10^{-14}$	$2,4 \times 10^{-14}$	$2,8 \times 10^{-14}$
$D_s=1,5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_d/D_s=1000$	$1,9 \times 10^{-14}$	$2,1 \times 10^{-14}$	$2,4 \times 10^{-14}$	$2,8 \times 10^{-14}$
$D_s=1,5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_d/D_s=100$	$1,9 \times 10^{-14}$	$2,1 \times 10^{-14}$	$2,4 \times 10^{-14}$	$2,8 \times 10^{-14}$
$D_s=5,5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_d/D_s=1000$	$6,9 \times 10^{-13}$	$7,7 \times 10^{-13}$	$8,8 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{-12}$
$D_s=5,5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_d/D_s=100$	$6,9 \times 10^{-13}$	$7,7 \times 10^{-13}$	$8,8 \times 10^{-13}$	$1,0 \times 10^{-12}$

Ce sont uniquement l'épaisseur dégradée et le coefficient de diffusion de la zone saine qui déterminent la valeur du coefficient de diffusion global calculé avec l'équation 2-2. **Cette formule ne doit donc pas être utilisée pour calculer le coefficient de diffusion de la zone dégradée à partir de mesures globales sur échantillon partiellement dégradé dans le cas des matériaux à ultra hautes performances.**

Le modèle par analogie électrique de BENTZ et GARBOCZI permet seulement de dégager quelques tendances générales. Cependant, il apparaît que ni ce modèle ni l'essai de diffusion du tritium sur matériau partiellement dégradé ne permettent de connaître avec précision le coefficient de diffusion du BPR dans la zone dégradée. Cela pose problème pour la suite de nos travaux, car il s'agit d'une donnée essentielle à l'utilisation du code DIFFUZON.

2.3 Conclusion

La microstructure des pâtes à ultra hautes performances est conditionnée par la quantité d'eau disponible. Il y a compétition entre les différentes réactions d'hydratation et de pouzzolanité. Après 80 jours (400 cycles), il n'y a plus d'évolution significative de la microstructure, car toute l'eau a été consommée. Le modèle d'hydratation montre que seulement 30 % des fumées de silice de la pâte CFS ont réagi.

Les résultats numériques de l'hydratation sont représentatifs des phénomènes observés expérimentalement. Par contre, la modélisation s'éloigne de l'expérimentation concernant la diffusivité. Cependant, des tendances générales peuvent être dégagées :

- la porosité d'autodessiccation joue un rôle important ;
- pour la pâte CFS, le coefficient de diffusion dans la zone dégradée dépend majoritairement de la porosité créée par le départ de C_3S et C_2S ;
- l'effet de la lixiviation de la portlandite, du gypse et de l'ettringite est fonction de la quantité de ces composés dans la pâte hydratée, donc effet beaucoup plus important pour la pâte pure que pour CFS.

Enfin, il a été montré que le modèle en série n'est pas adapté à la diffusion dans les matériaux cimentaires à ultra hautes performances. En conséquence, ni le modèle de BENTZ et GARBOCZI, ni l'essai de diffusion du tritium ne sont appropriés pour déterminer le coefficient de diffusion de la zone dégradée. Cette valeur étant requise dans le modèle prédictif d'ADENOT, un problème risque de se poser pour la suite de nos travaux.

3. PREDICTION DU COMPORTEMENT A TRES LONG TERME DES BETONS DE POUDRES REACTIVES

(d'après ADENOT et ASPART (1998) et TOGNAZZI (1998))

Les résultats numériques qui seront présentés dans cette section ont été obtenus avec le concours de Frédéric ADENOT du Service d'Entreposage et de Stockage des Déchets du CEA.

3.1 Présentation du modèle

Le CEA a développé deux types de modélisation de la dégradation du béton par l'eau. Une modélisation phénoménologique (DIFFUZON), c'est à dire décrivant "rigoureusement" les principaux phénomènes mis en jeu et une modélisation plus simplifiée (DIFFU-Ca) ne permettant de prévoir que la décalcification du matériau.

Le code DIFFUZON développé par ADENOT (1992) modélise les phénomènes de dissolution/précipitation (à l'équilibre chimique) des phases solides constitutives du ciment hydraté engendrés par l'arrivée ou le départ des espèces dissoutes (par diffusion). Ce modèle permet ainsi de prédire le comportement des matériaux cimentaires à très long terme. Ce modèle uni-axial intègre un grand nombre de paramètres (il prend notamment en compte quatre espèces chimiques indépendantes et peut en intégrer d'autres), mais ne peut être résolu avec des conditions aux limites dépendantes du temps.

DIFFU-Ca a été développé par ADENOT et ASPART (1998). Dans ce modèle, la chimie est très simplifiée comme l'avaient fait auparavant BUIL et coll. (1990) et GERARD (1996). L'avantage de ce modèle est d'être simple et de pouvoir intégrer des conditions aux limites fonction du temps. A l'exception du temps (t) et de la distance par rapport à la surface (x , y , z), tous les paramètres sont décrits en fonction de la concentration de calcium en solution. DIFFU-Ca permet de calculer en fonction du temps les profils de calcium dans la solution interstitielle et dans le solide, les profils de la porosité et du coefficient de diffusion ainsi que les flux de lixiviation du calcium.

L'étude expérimentale de l'altération des BPR par l'action de l'eau pure a montré que la dégradation résulte de la dissolution des anhydres résiduels suivant un front net marquant l'interface entre la partie saine (riche en anhydres résiduels et très peu poreuse) et la partie altérée (dépourvue d'anhydres, excepté le C_4AF , et très poreuse). L'avancée du front de dégradation est limitée par la diffusion des espèces dissoutes dans la partie altérée.

Pour modéliser ces phénomènes, DIFFU-Ca (1D) a été utilisé car il nous est apparu plus approprié que DIFFUZON.

Remarque :

Les résultats expérimentaux ont montré que ni les fibres, ni le sable, ni le quartz broyé influaient sur la cinétique de dégradation des BPR. En conséquence, les essais réalisés sur la matrice CFS sont directement applicables au matériau complet. La modélisation portera donc uniquement sur cette pâte dans un premier temps. L'intégration du BPR dans le code de calcul se fera ultérieurement.

3.2 Les équations générales du modèle**3.2.1 Concentration de calcium dans la solution interstitielle**

Tel que mentionné précédemment, la dégradation de la pâte est décrite uniquement en fonction de la concentration de calcium en solution. La concentration de calcium dans la solution interstitielle de la pâte de ciment s'écrit :

$$\frac{\partial(\phi_v \cdot C)}{\partial t} = \frac{\partial(D \cdot \phi_s \cdot \partial C)}{\partial(x)} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (\text{Equation 3-1})$$

t : Temps (j)

x : Distance par rapport à la surface (dm)

C : Concentration de calcium en solution (mol/dm³ de solution) - C est fonction de x et t

S : Concentration de calcium en phase solide (mol/dm³ de solution + solide)

ϕ_v : Porosité volumique ([Volume de solution (dm³)]/[Volume de solution + Solide (dm³)])

ϕ_s : Porosité surfacique ([Surface de solution (dm²)]/[Surface de solution + Solide (dm²)]) $\phi_s \approx \phi_v = \phi$

D : Coefficient de diffusion du calcium dans la solution

S, ϕ et D, par simplification, peuvent être décrits uniquement en fonction de C.

3.2.2 Concentration de calcium en phase solide

Dans une pâte de ciment, le calcium se trouve essentiellement dans deux phases solides : la portlandite (CH) et le Silicate de Calcium Hydraté (C-S-H). En présence de ces deux seules phases et en l'absence d'autres espèces que le calcium et le silicium, on peut décrire le rapport C/S (Calcium/Silicium) en phase solide en fonction de la concentration de calcium en solution (Figure 3-1).

D'après cette courbe expérimentale, on peut facilement déterminer par intervalle une relation simple entre le rapport C/S dans le solide et le calcium en solution.

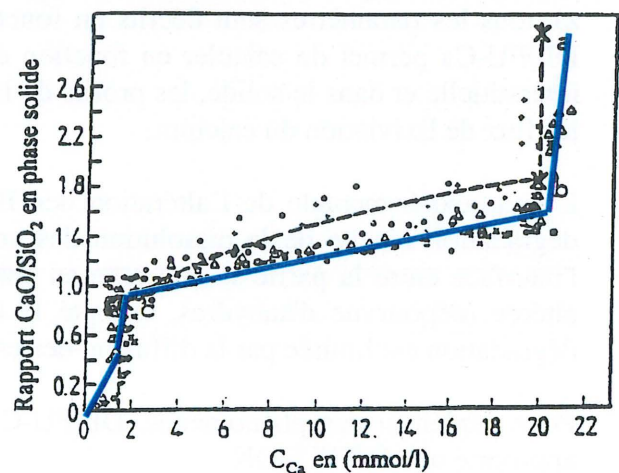


Figure 3-1 : Évolution du rapport C/S en phase solide en fonction de la concentration de calcium en solution dans le système CaO-SiO₂-H₂O [ADENOT et ASPART, 1998]

Pour des concentrations de calcium en solution de 22 mmol/l, on a une forte variation du rapport C/S en phase solide correspondant à la présence d'un C-S-H de rapport C/S 1,65 et de teneur en portlandite variable. On a donc :

$$C / S_{\max} = \frac{S_{CH} + 1,65 * S_{CSH}}{S_{CSH}} \quad (\text{Equation 3-2})$$

C/S_{\max} étant le C/S total du solide, S_{CH} le nombre de moles de portlandite et S_{CSH} le nombre de moles de C-S-H.

La variation du C/S du solide ($d(C/S)$), résultant de la dissolution de la portlandite à concentration constante de calcium en solution, peut être modélisée par une relation linéaire avec une forte pente entre le C/S de la phase solide et la variation de concentration de calcium en solution ($d(C_{Ca})$):

$$d(C/S) = \frac{C/S_{\max} - 1,65}{22 \times 10^{-3} - 21 \times 10^{-3}} d(C_{Ca}) \quad (\text{Equation 3-3})$$

Cette pente dépend de C/S_{\max} , c'est à dire de la teneur en portlandite.

Entre 2 mmol/l et 22 mmol/l de calcium en solution, la variation du rapport C/S du solide ($d(C/S)$) en fonction de la variation de concentration de calcium en solution ($d(C_{Ca})$) peut être attribuée à une décalcification du C-S-H. Son rapport C/S passe alors de 1,65 (concentration en solution correspondante : 21 mmol/l) à 1 (concentration en solution correspondante 2 mmol/l). L'équation suivante décrit correctement cette relation entre le solide et la solution :

$$d(C/S) = \frac{1,65 - 1}{21 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3}} d(C_{Ca}) \quad (\text{Equation 3-4})$$

Pour une concentration en calcium comprise entre 1,5 et 2 mmol/l, on note une variation brutale du rapport C/S. Celle-ci peut être attribuée à une variation relative de deux C-S-H qui coexistent pour une concentration en calcium en solution constante. Lorsqu'on a :

- C/S = 1 dans le solide, celui-ci n'est composé que d'un C-S-H de C/S de 1
- C/S = 0,5 dans le solide, celui-ci n'est composé que d'un C-S-H de C/S de 0,5
- $0,5 < C/S < 1$, on a un mélange des deux C-S-H.

Pour modéliser les variations de C/S dans le solide ($d(C/S)$) en fonction de la variation de concentration en calcium en solution ($d(C_{Ca})$), on utilise, pour des raisons numériques, une très forte pente au lieu d'une pente théorique infinie :

$$d(C/S) = \frac{1 - 0,5}{2 \times 10^{-3} - 1,5 \times 10^{-3}} d(C_{Ca}) \quad (\text{Equation 3-5})$$

Pour $[Ca] < 1,5$ mmol/l, on peut attribuer la variation du rapport C/S ($d(C/S)$) en fonction de la variation de concentration de calcium en solution ($d(C_{Ca})$), à une décalcification d'un C-S-H de très faible rapport C/S :

$$d(C/S) = \frac{0,5-0}{1,5 \times 10^{-3} - 0} d(C_{Ca}) \quad (\text{Equation 3-6})$$

La modélisation proposée est grossière puisqu'elle ne prend en compte qu'un seul facteur alors que le pH et la concentration en silicium doivent aussi théoriquement être pris en compte. Elle permet cependant de décrire correctement dans de nombreux cas les variations de C/S dans le solide en fonction de la variation de calcium en solution. Cette série de relations permettra, à partir de la concentration de silicium dans le solide, et de la concentration de calcium en solution de déterminer la concentration de calcium dans le solide.

3.2.3 Porosité

La porosité est directement liée à la nature et la quantité des phases solides présentes. Connaissant la quantité de portlandite et de C-S-H, on peut facilement calculer le volume occupé par ces phases solides et en déduire la porosité. On affecte cependant un facteur correcteur pour prendre en compte l'ettringite qui occupe un volume relativement important et qui disparaît pour des concentrations en calcium inférieures à 8 mmol/l.

On néglige la variation de porosité résultant de la décalcification des C-S-H car celle-ci entraîne l'ouverture de pores de très petite taille (< 3 nm) dans lesquels la diffusion est très faible [ADENOT et coll., 1993].

3.2.4 Coefficient de diffusion du tritium

Dans la section précédente, a été soulevé le problème de la détermination du coefficient de diffusion du tritium dans la zone dégradée. En effet, ni les mesures expérimentales ni le modèle de BENTZ et GARBOCZI ne peuvent être utilisés pour déterminer cette valeur. TOGNAZZI (1998) a établi une relation reliant le coefficient de diffusion à la porosité à partir de résultats expérimentaux obtenus sur des pâtes de ciment CPA de différents E/C [ADENOT (1992) et RICHET et coll. (1997)]. La variabilité de ces résultats est certes importante, mais il est tout de même possible de décrire le coefficient de diffusion en fonction de la porosité par une loi d'évolution exponentielle, en supposant que le coefficient de diffusion d'un matériau poreux ne peut pas dépasser celui de l'eau pure (Figure 3-2).

$$\text{Ainsi : } D_e = 2,3 \times 10^{-13} \cdot e^{(9,95 \times \phi \text{ totale})} \quad (\text{Equation 3-7})$$

avec : D_e : coefficient de diffusion (m^2/s)
 ϕ totale : porosité totale

Pour une porosité totale de 92 %, le coefficient de diffusion est égal au coefficient de diffusion du tritium dans l'eau, soit $2,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

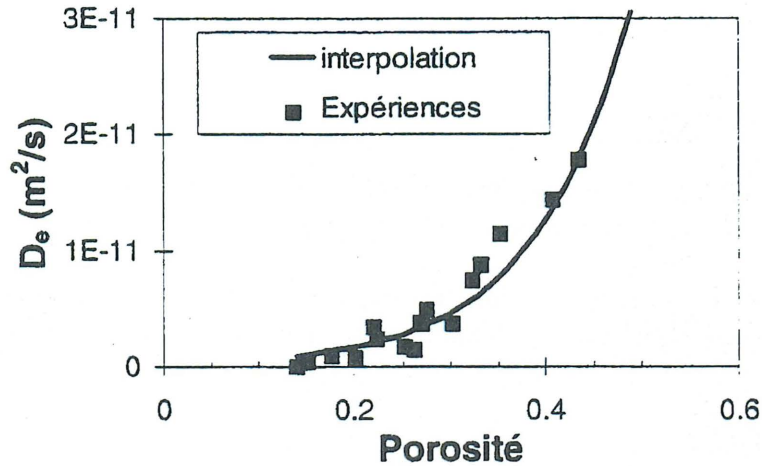


Figure 3-2 : Relation entre le coefficient de diffusion effectif (D_e) et la porosité totale pour une pâte de ciment CPA, d'après TOGNAZZI (1998).

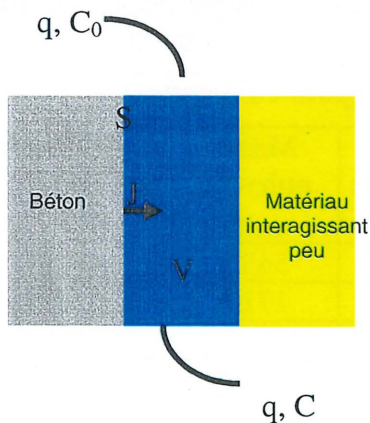
Le programme DIFFU-Ca dans le cas d'une dégradation unidirectionnelle

DIFFU-Ca est un programme écrit en turbo C qui résout par la méthode des différences finies les systèmes d'équations suivants :

$$\frac{\partial(\phi_v \cdot C)}{\partial t} = \frac{\partial(D \cdot \phi_s \cdot \partial C)}{\partial(\partial x)} - \frac{\partial S}{\partial t}$$

(Equation 3-8 dans le matériau poreux)

$$\frac{VdC}{dt} = S \cdot \phi \cdot D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} + q \cdot (C_0 - C) \quad (\text{Equation 3-9 dans le volume au contact du matériau})$$



C : concentration de calcium en solution (mol/dm³)
 C_0 : concentration de calcium initiale dans la solution agressive (mol/dm³)
 S : concentration de calcium dans le solide
 Φ : porosité
 x : distance (dm)
 V : volume de la solution agressive (dm³)
 q : débit de la solution agressive (dm³/j)
 S : surface du matériau exposée au volume V (dm²)
 $J = S \cdot \phi \cdot D \frac{\partial C}{\partial x}$: flux de calcium lixivié

3.3 Hypothèses et données d'entrée du modèle pour l'appliquer à la pâte CFS

La modélisation de la pâte CFS avec DIFFU-Ca diffère de celle de la pâte pure d'ADENOT à deux points de vue :

- l'hydratation est incomplète, si bien qu'il subsiste des anhydres résiduels ;
- le fort dosage en fumée de silice conduit à des C-S-H de rapport C/S plus faible.

Les sections suivantes présenteront donc les hypothèses et données nécessaires à l'intégration de la pâte CFS dans DIFFU-Ca. Le détail des calculs est présenté à l'annexe G.

3.3.1 Phases anhydres

L'étude expérimentale a montré que C_3S et C_2S étaient lixiviés, mais pas C_4AF . En l'absence de données sur le gypse et C_3A , nous supposons qu'ils sont également lixiviés. Donc, nous faisons l'hypothèse que **seul C_4AF est « inerte » face à la dégradation**. Tel que mentionné précédemment, nous considérerons une dissolution instantanée des anhydres au niveau du front de lixiviation.

Par contre, il a été observé expérimentalement que la fumée de silice résiduelle n'était pas affectée par la lixiviation. Elle sera donc aussi considérée inerte.

3.3.2 Hydratation

Le modèle de BENTZ et GARBOCZI a permis de calculer le degré d'hydratation de chacune des phases, ce qui aurait été difficile expérimentalement. Malgré le fait que le modèle ne prenne pas en compte l'activation des réactions d'hydratation et de pouzzolanicité par l'application du traitement thermique, les résultats obtenus serviront de base pour DIFFU-Ca (nous supposons que le résultat final est le même, le traitement thermique n'agissant que comme accélérateur de la cinétique de réaction). L'erreur ainsi engendrée est négligeable (quelques pour-cent). Le Tableau 3-8 récapitule les quantités de chaque phase (anhydre et hydratée) dans la pâte CFS. Un exemple de calcul pour C_3S est donné à l'annexe G.

Tableau 3-8 : Quantité de chaque phase dans la pâte CFS hydratée.

	Taux d'hydratation	Masse hydratée (g/l)	Nombre de moles hydratées (mol/l)	Masse anhydre (g/l)	Nombre de moles anhydres (mol/l)
C_3S	49 %	521,9	2,286	543,2	2,382
C_2S	12 %	23,4	0,136	171,6	1,000
C_3A	53 %	31,8	0,118	28,2	0,104
C_4AF	17 %	15,3	0,0315	74,7	0,154
gypse	80 %	19,2	0,112	4,8	0,0279
somme ciment		611,6		822,5	
fumée de silice	30 %	146,4	2,320	341,6	5,410

Le taux d'hydratation global est de 41 % (611,6/1501), soit la valeur calculée par le modèle (voir section 2.1.1).

Il reste 67 g de ciment non pris en compte dans le tableau (1501- 611,5 - 822,5). De ces 67 g, 23 g sont sous forme de SO_3 dans l'ettringite et 4 g sous forme d'alcalins dans la porosité. Les 40 g qui restent sont considérés comme inertes : ils donnent un volume de 12,6 cm³ (40/3,17).

Pour simplifier les calculs, nous ferons l'hypothèse que tous les sulfates sont sous forme d'ettringite.

3.3.3 Récapitulatif des données d'entrée de DIFFU-Ca

Les nombreux calculs présentés à l'annexe G ont pour but la détermination des paramètres suivants, nécessaires au code DIFFU-Ca:

Volume occupé par l'ettringite	: 95,3 cm ³ /ℓ
Volume occupé par le C ₄ AF	: 19,8 cm ³ /ℓ
Volume occupé par la fumée de silice	: 95,3 cm ³ /ℓ
Nombre de moles de silice hydratée	: 4,74 mol/ℓ
Volume molaire du ciment anhydre lixiviable	: 25 cm ³ /mol
C/S des C-S-H	: 1,46
C/S des hydrates	: 1,63
C/S _{max} des composés lixiviables	: 3,63
Concentrations de calcium au niveau du front de dissolution du ciment anhydre	: 15 et 16 mmol/ℓ

Concernant la composition de la solution agressive (eau maintenue déminéralisée), les conditions de résolution du modèle conduisent à considérer que le débit de renouvellement de la solution (q) et le volume de la solution agressive (V) sont très grands par rapport à la surface du matériau (S).

Remarque :

Contrairement à l'approche adoptée par BENTZ et GARBOCZI, nous considérons que les hydrates sont initialement à l'équilibre chimique avec la totalité de la solution interstitielle. Ainsi, nous considérons que tous les C-S-H du matériau sain ont le même rapport C/S de 1,46 et qu'il n'y a pas de portlandite (elle est thermodynamiquement instable en présence d'un C-S-H de C/S = 1,46).

En revanche, nous considérons que les anhydres sont hors équilibre (cinétique de dissolution infiniment lente lorsque la concentration en calcium de la solution interstitielle à leur contact est de 16 mmol/ℓ, et dissolution totale créant une ouverture de la porosité lorsqu'elle est inférieure à 15 mmol/ℓ). La concentration en calcium de 16 mmol/ℓ correspond à la concentration à l'équilibre avec des C-S-H de C/S = 1,46 lorsqu'il y a uniquement du calcium et de la silice en solution (Figure 3-1).

3.4 Résultats de la modélisation

DIFFU-Ca permet de connaître la porosité, le coefficient de diffusion ainsi que les concentrations de calcium en phase solide et dans la solution interstitielle en tout point du matériau lixivié. Il s'agit d'un avantage considérable par rapport à l'expérimentation qui, la plupart du temps, ne peut fournir que des mesures globales sur matériau partiellement dégradé. Les résultats présentés ci-après correspondent à une simulation de 10 jours de lixiviation. Les phénomènes mis en jeu sont les mêmes quelle que soit la durée de l'altération. Seule l'épaisseur des différentes zones augmente, proportionnellement à la racine carrée du temps.

3.4.1 Porosité

Tel que mentionné à l'annexe G, la porosité initiale calculée est de 5,3 %, ce qui est cohérent avec les résultats du modèle d'hydratation de BENTZ et GARBOCZI (6 %). La Figure 3-3 donne le profil de la porosité dans l'échantillon après 10 jours de lixiviation. Le coeur sain est à la droite du graphique, là où la porosité est minimale.

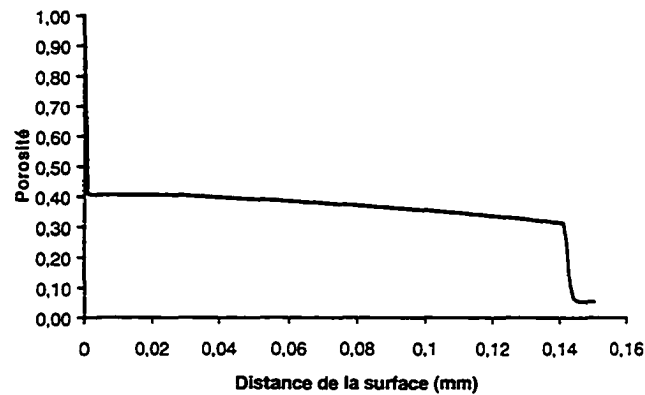


Figure 3-3 : Profil de la porosité dans la pâte CFS après 10 jours de lixiviation.

Le premier saut observé correspond au front de lixiviation du ciment anhydre. La porosité passe alors de 5 % à 31 %. Par analyse d'images MEB, nous avons trouvé une porosité de la zone dégradée engendrée par le départ de C_3S et C_2S de l'ordre de 22 % (voir chap. 3, Figure 4-8). Cependant, la résolution de ce type d'analyse est d'environ $5\ \mu m$. En conséquence, les pores de taille inférieure sont négligés. Il apparaît donc que les 31 % donnés par le modèle sont réalistes.

De 0,14 mm à la surface, se produit une augmentation de porosité causée par la lixiviation de l'ettringite. Au terme de cette lixiviation, la porosité atteint sa valeur maximale, soit 41 %.

3.4.2 Coefficient de diffusion du tritium

Le coefficient de diffusion de la zone saine n'entre pas en jeu dans la modélisation avec DIFFU-Ca. Le but de ce code de calcul n'est pas non plus d'estimer cette valeur. Par conséquent, nous nous intéresserons uniquement au coefficient de diffusion dans la zone dégradée qui est le paramètre clé de la modélisation. La Figure 3-4 illustre le profil calculé.

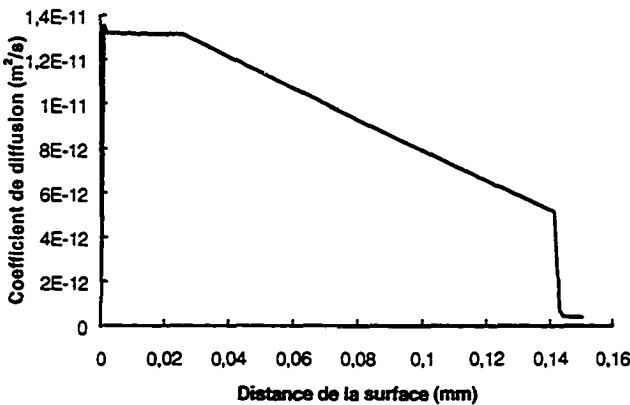


Figure 3-4 : Profil du coefficient de diffusion de la pâte CFS après 10 jours de lixiviation.

La dissolution du ciment anhydre provoque une augmentation brutale du coefficient de diffusion. Cette hausse est la conséquence directe de l'ouverture de la porosité créée par le départ des grains de clinker. Le coefficient de diffusion est alors de $5,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Pendant la lixiviation de l'ettringite, le coefficient de diffusion augmente linéairement jusqu'à une valeur limite de $1,3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

3.4.3 Profils de calcium

La Figure 3-5 donne les profils de concentration de calcium dans le solide et dans la solution interstitielle.

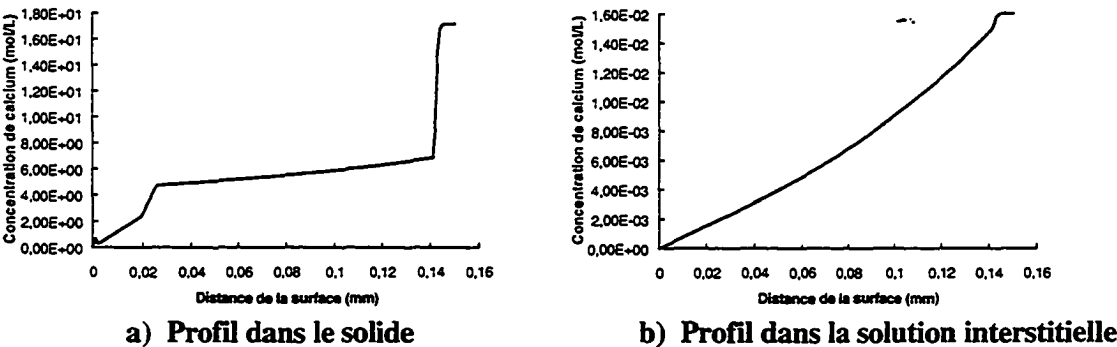


Figure 3-5 : Profils de calcium dans le solide et dans la solution interstitielle après 10 jours de lixiviation.

La dissolution du ciment anhydre s'accompagne d'une chute brutale de la concentration de calcium dans le solide. Ce phénomène s'apparente au front de dissolution de la portlandite dans une pâte de ciment CPA ordinaire. Ensuite la décalcification progressive des C-S-H se produit jusqu'à la couche superficielle qui ne contient pratiquement plus de calcium. L'allure du profil calculé par DIFFU-Ca correspond bien au profil mesuré à la microsonde électronique sur la pâte CFS lixiviée pendant 6 mois (chap. 3, Figure 5-2).

Dans la solution interstitielle, est observé le gradient décroissant de calcium entre le coeur sain et la surface qui est responsable de la modification des équilibres chimiques du matériau, et ainsi de sa dégradation.

Le flux de lixiviation du calcium calculé par le modèle est de $0,55 \text{ mol} \cdot \text{j}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-2}$. L'analyse chimique du lixiviat pendant le test de lixiviation avait donné un flux de $0,65 \text{ mol} \cdot \text{j}^{-1/2} \cdot \text{m}^{-2}$. Compte tenu des incertitudes liées aux hypothèses de calcul et à la chimie simplifiée de DIFFU-Ca, on peut considérer que l'écart est acceptable.

3.4.4 Prédiction de l'épaisseur dégradée

Expérimentalement, la mesure de l'épaisseur dégradée (en mm) aux différentes échéances de lixiviation (en jours) révèle que la cinétique de lixiviation s'exprime par la relation suivante:

$$e = 4,08 \times 10^{-2} \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Equation 3-10})$$

La modélisation dans DIFFU-Ca donne plutôt:

$$e = 4,52 \times 10^{-2} \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Equation 3-11})$$

Le Tableau 3-9 rassemble les épaisseurs dégradées obtenues expérimentalement et numériquement pour diverses durées de lixiviation (une seule face d'échantillon).

Tableau 3-9 : Epaisseur dégradée sur une face d'échantillon pour diverses durées de lixiviation (mm).

	3 mois	6 mois	12 mois	18 mois	300 ans
Expérimental	0,40*	0,58*	0,75*	0,93*	13,50
Modèle	0,43	0,61	0,86	1,05	14,95

*valeur déduite en extrapolant les résultats expérimentaux en considérant une évolution proportionnelle à la racine carrée du temps

Par rapport aux mesures expérimentales, le modèle tend à surestimer l'épaisseur dégradée. Cependant, la très grande friabilité de la couche superficielle rend difficile sa mesure, si bien que les épaisseurs trouvées s'en trouvent diminuées. La valeur expérimentale exacte se situe donc vraisemblablement plus près de la modélisation.

3.5 Conclusion

Les degrés d'hydratation de chaque phase obtenus par le modèle de BENTZ et GARBOCZI ont été utilisés comme valeurs d'entrée pour la modélisation du comportement à très long terme des BPR à l'aide de DIFFU-Ca. Les résultats numériques de cette double modélisation montrent une bonne correspondance entre les valeurs expérimentales et modélisées pour la porosité, le profil de la concentration de calcium dans le solide et l'évolution de l'épaisseur dégradée et des quantités de calcium lixivié.

Le calcul de la porosité et du profil de concentration en calcium dans le solide résulte de la combinaison du calcul effectué avec le modèle de BENTZ et GARBOCZI et des observations expérimentales. Le bon accord expérimentation - modélisation valide à la fois la prédiction du taux d'hydratation des différentes phases réalisée par le modèle de BENTZ et GARBOCZI, et l'hypothèse de l'origine de la partie très poreuse, soit la dissolution de la grande majorité des anhydres résiduels suivant un front de lixiviation.

La concordance observée entre les valeurs expérimentales et numériques concernant l'évolution de l'épaisseur dégradée et du calcium lixivié en fonction du temps montre que les phénomènes modélisés sont bien les principaux phénomènes mis en jeu. De plus, il semble que les valeurs utilisées pour le seul paramètre réellement inconnu (les coefficients de diffusion de la partie dégradée) sont valides. Les autres paramètres sont déduits du modèle de BENTZ et GARBOCZI et validés indépendamment de l'épaisseur dégradée et des quantités lixiviées.

La phénoménologie qui a été introduite dans DIFFU-Ca (dissolution instantanée des anhydres résiduels au niveau du front de lixiviation et dégradation limitée par la diffusion des espèces dissoutes) est donc la bonne. La valeur moyenne du coefficient de diffusion du tritium dans la pâte CFS dégradée est donc de $9,3 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ environ.

Il est à noter qu'un calcul peut être considéré comme valide lorsque le nombre de variables d'ajustement est inférieur au nombre de points de comparaison. Ainsi on peut considérer que le calcul de dégradation est valide, car il n'y a qu'une seule variable d'ajustement (coefficient de diffusion de la partie dégradée) pour deux points de validation (épaisseur dégradée et quantité de calcium lixiviée). Les autres variables ne sont pas des variables d'ajustement étant donné qu'elles sont imposées par le modèle de BENTZ et GARBOCZI et par une phénoménologie clairement identifiée lors de l'étude expérimentale.

La prochaine étape sera de modéliser le matériau BPR complet dans DIFFU-Ca et d'adapter DIFFUZON (ou un autre modèle) afin de prendre en compte les autres éléments (silicium, aluminium, fer, soufre, ...) pour une meilleure compréhension du comportement à très long terme des BPR.

4. CONCLUSION

Le modèle d'hydratation de BENTZ et GARBOCZI permet de connaître le taux de réaction de chacun des constituants anhydres de la pâte CFS. Les phénomènes physico-chimiques communément observés sont bien rendus par la modélisation.

Par contre, l'évaluation du coefficient de diffusion du tritium par analogie électrique n'a pas donné les résultats escomptés. En effet, il apparaît que ce modèle n'est pas adapté au cas des bétons à ultra hautes performances. Il a cependant été possible d'apprécier l'impact de la disparition de C_3S et C_2S sur la diffusivité de la zone dégradée, ce qui aurait été difficile par l'expérimentation.

Les degrés d'hydratation de chaque phase obtenus par le modèle de BENTZ et GARBOCZI ont été utilisés comme valeurs d'entrée pour la modélisation du comportement à très long terme des BPR à l'aide de DIFFU-Ca. Les résultats numériques de cette double modélisation montrent une bonne correspondance entre les valeurs expérimentales et modélisées pour la porosité, le profil de la concentration de calcium dans le solide et l'évolution de l'épaisseur dégradée et des quantités de calcium lixivié. Cela valide la prédiction du taux d'hydratation des différentes phases obtenue par le modèle de BENTZ et GARBOCZI, et la phénoménologie introduite dans DIFFU-Ca (dissolution instantanée des anhydres résiduels au niveau du front de lixiviation et dégradation limitée par la diffusion des espèces dissoutes).

A 300 ans, l'épaisseur dégradée serait d'environ 14 - 15 mm pour la pâte CFS. Il s'agit cependant d'un résultat préliminaire. En effet, la prédiction du comportement à long terme du BPR soumis à l'agression de l'eau pure passe d'une part par la modélisation du matériau complet et d'autre part, par l'utilisation d'un modèle qui permette de considérer tous les éléments ayant une influence sur le processus d'altération : silice, sulfates, alcalins, aluminium, fer, ...

CONCLUSION

Dans le cadre de l'entreposage de longue durée des déchets radioactifs, cette étude visait à prédire le comportement à très long terme des bétons de poudres réactives (BPR) soumis à l'action agressive de l'eau pure. La démarche mise en œuvre a consisté à caractériser le matériau avant et après un test de lixiviation de manière à acquérir les données nécessaires à la modélisation de la durabilité.

Afin de bien comprendre l'évolution de la microstructure du BPR au cours de la lixiviation, des matrices ont également été étudiées : une pâte pure (C) et une pâte de ciment et fumée de silice (CFS). L'effet bénéfique apporté par la fumée de silice a été démontré. Les résultats obtenus pour le BPR et CFS sont les mêmes en terme de cinétique de dégradation. Cela signifie que ni les fibres, ni le sable, ni le quartz broyé n'ont d'influence sur le processus de lixiviation. Il n'y a donc pas de dégradation accélérée due à la présence d'éventuelles auréoles de transition dans le BPR.

La microscopie électronique à balayage a permis de voir clairement que la lixiviation se traduisait par une division du matériau en plusieurs zones. Le départ d'une partie du ciment anhydre dans la zone dégradée a été mis en évidence.

L'analyse minéralogique de chaque zone a été effectuée par diffraction des rayons X. La division du matériau lixivié en plusieurs zones de minéralogie constante séparées par des fronts de lixiviation indique que l'altération du BPR résulte des déséquilibres liés au transport d'ions de la solution interstitielle du béton (très concentrée) vers l'eau lixiviante (deminéralisée). Ce transport de matière par diffusion provoque des réactions chimiques de dissolution / précipitation afin de rétablir l'équilibre localement. La DRX a précisé que les silicates du ciment anhydre résiduel (C_3S et C_2S) sont lixiviés dans la zone dégradée, contrairement au C_4AF et à la fumée de silice. La présence de katoite, hydrogrenat fréquemment rencontré dans les bétons autoclavés, a été notée dans le BPR. Le traitement thermique appliqué après le démoulage a sans doute fourni les conditions thermodynamiques nécessaires à sa formation.

Le couplage de la porosimétrie par intrusion de mercure et de la technique de sorption / désorption de vapeur d'eau (BET) a permis de calculer la porosité totale du BPR, soit 13 % : 2 % pour les pores supérieurs à 40 nm et 11 % pour les pores inférieurs. La majeure partie du volume poreux de ce matériau se situe donc au niveau des nanopores. Il a été montré que l'augmentation de porosité observée après lixiviation provenait majoritairement de la dissolution de C_3S et C_2S . En effet, la porosité intrinsèque des C-S-H demeure inchangée.

Les profils élémentaires de la pâte CFS établis à l'aide de la microsonde électronique ont montré la décalcification de la zone dégradée, mais aussi la chute brutale de la teneur en soufre au niveau du front de lixiviation. Ce soufre provient des sulfates résultant de la dissolution de l'ettringite. Par contre, ni le fer ni l'aluminium ne sont lixiviés.

Les résultats de diffusion du tritium après trois mois de lixiviation montrent que c'est la très faible diffusivité de la zone saine qui régit le phénomène de transport par diffusion dans le matériau partiellement dégradé. Tant qu'un cœur sain subsiste, l'augmentation de diffusivité dans le BPR lixivié demeure négligeable.

L'analyse chimique du lixiviat a montré que le flux de lixiviation des éléments majoritaires est proportionnel à la racine carrée du temps. Cette proportionnalité est typique d'un régime contrôlé par la diffusion.

La prédiction de la durabilité du BPR à 300 ans passe obligatoirement par une modélisation des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. La première étape a consisté à modéliser l'hydratation des pâtes CFS, C et THP à l'aide du modèle de BENTZ et GARBOCZI afin de compléter les informations obtenues lors de la phase expérimentale. Ce modèle simule bien les réactions chimiques de l'hydratation, en revanche il est moins bien adapté à la mesure du coefficient de diffusion du tritium dans les BUHP.

Pour une première approche de la modélisation du comportement à très long terme des BPR, le code DIFFU-Ca a été choisi. Il permet d'intégrer des conditions aux limites fonction du temps. La chimie de ce modèle est cependant simplifiée : seul le calcium est pris en compte. Les degrés d'hydratation de chaque phase obtenus avec le modèle d'hydratation de BENTZ et GARBOCZI ont été utilisés comme variables d'entrée de DIFFU-Ca. Le résultat de cette double modélisation présente une bonne concordance avec les résultats expérimentaux compte tenu des incertitudes liées aux hypothèses de départ. Notre souci principal concernait l'intégration de composés anhydres dans DIFFU-Ca. En effet, le modèle initial supposait que toutes les phases étaient hydratées. Au vu des résultats de la porosité, du profil de la concentration de calcium dans le solide, de l'évolution de l'épaisseur dégradée et des quantités de calcium lixivié, il apparaît que le comportement des anhydres est correctement modélisé. Le bon accord expérimentation - modélisation valide à la fois la prédiction du taux d'hydratation des différentes phases réalisée par le modèle de BENTZ et GARBOCZI, et l'hypothèse de l'origine de la partie très poreuse, soit la dissolution de la grande majorité des anhydres résiduels suivant un front de lixiviation. L'épaisseur de la zone dégradée après 300 ans d'attaque du matériau par l'eau pure serait d'environ 15 mm selon DIFFU-Ca.

A l'issue de cette étude, nous pouvons affirmer que le béton de poudres réactives mis au point pour l'application nucléaire apparaît être un matériau durable. En effet, après avoir subi un essai de lixiviation très sévère, il conserve une porosité globale et un pouvoir confinant acceptables. Il apparaît que le ciment anhydre résiduel (C_3S , C_2S et C_4AF) ne s'hydrate pas lors du contact avec l'eau lixiviante. Le risque de microfissuration due à une hydratation différée est donc écarté. Les résultats expérimentaux ont montré que C_3S et C_2S se dissolvent dans la zone dégradée, créant ainsi une porosité supplémentaire de l'ordre de 12 % dans cette zone. Cependant, c'est la microstructure très compacte de la zone saine qui contrôle les propriétés du matériau partiellement dégradé. La pérennité d'un conteneur-en BPR est donc assurée tant qu'un cœur sain subsiste.

Un des constituants du ciment a toutefois été négligé dans cette étude, le C_3A . Bien qu'il n'ait joué aucun rôle majeur aux échéances de lixiviation considérées, l'instabilité de l'ettringite dans la pâte CFS lixiviée a été soulignée grâce à l'analyse des sulfates en solution et dans le solide. Le modèle de BENTZ et GARBOCZI a montré qu'il subsistait du C_3A anhydre dans la pâte. A très long terme, peut donc se poser le problème de l'ettringite primaire différée. Il conviendrait d'effectuer une étude pour évaluer ce risque dans le BPR, ou encore de s'affranchir complètement de ce problème en utilisant un ciment ne contenant pas de C_3A , un type V américain par exemple.

Par ailleurs, la prédiction du comportement à très long terme à l'aide du code DIFFU-Ca ne représente qu'une étape préliminaire. En effet, d'une part la modélisation n'a porté que sur la pâte CFS et d'autre part, les éléments autres que le calcium n'ont pas été pris en compte. Les résultats satisfaisants obtenus avec DIFFU-Ca devraient permettre l'intégration du BPR dans le code DIFFUZON qui considère le calcium, le silicium, le soufre et l'aluminium.

Ces deux modèles supposent qu'il n'y a pas de recul de l'interface durant le processus de dégradation. Or, les études de FAUCON (1997) ont montré que ce recul était possible à très long terme et dépendait de la composition chimique de la couche superficielle dégradée, notamment des teneurs en fer et en aluminium. Cette couche très friable n'a pu être analysée en détail dans cette étude. Une connaissance plus approfondie de sa composition, en particulier la structure des C-S-H, aiderait à mieux définir le processus d'altération des BPR par l'action agressive de l'eau pure.

Enfin, il conviendrait d'étudier plus en détail la question de la corrosion des fibres à très long terme. Cette corrosion pourrait résulter soit de l'irradiation du conteneur par les déchets qu'il contient (radiolyse), soit du contact prolongé avec une eau lixivante.

BIBLIOGRAPHIE

- P. ACKER (1987) *Comportement mécanique du béton : apports de l'approche physico-chimique*, Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- F. ADENOT (1992) *Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 239 p.
- F. ADENOT, P. FAUCON (1998) *Modélisation du comportement à long terme des bétons utilisés dans le stockage des déchets radioactifs*, Concrete : from Material to Structure, RILEM International Conference, Arles, France, p. 277-288.
- F. ADENOT, A. ASPART (1998) *Modélisation de l'influence du débit de renouvellement de la solution agressive sur la cinétique de dégradation d'une pâte de ciment*, Congrès Sciences des Matériaux et Propriétés des bétons, Toulouse.
- F. ADENOT, C. RICHET, P. FAUCON (1997) *Long-term prediction of concrete durability in radioactive waste management : influence of the pH of the aggressive solution*, International Conference on Engineering Materials, vol. 2, p. 117-128.
- F. ADENOT, L. AUVRAY, J.C. TOURAY (1993) *Analyse de la dimension fractale d'agrégats de C-S-H (silicates de calcium hydratés) de composition et de mode de dégradation différents. Implications pour les études de durabilité des pâtes de ciment*, Compte-Rendu de l'Académie des Sciences, Paris, 317, Série II, pp. 185-189.
- P.C. AITCIN (1998) *High performance concrete*, *Moderne Concrete Technology* 5, E & FN Spon, London, 591 p.
- P.C. AITCIN (1989) *Les fluidifiants : des réducteurs d'eau pas comme les autres*, Les bétons à hautes performances : expérience nord-américaine et française. Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, no 473, série : béton 263, mars-avril, p. 151-155.
- P.C. AITCIN, P. PINSONNEAULT, G. RAU (1981) *The use of condensed silica fume in concrete*, Symposium on the effects of fly ash incorporation in cement and concrete, Boston, USA, p. 316-325.
- H.H. BACHE (1987) *Introduction to Compact Reinforced Composite*, Nordic Concrete Research, no 6, p. 19-33.
- H.H. BACHE (1981) *Densified cement / ultra-fine-particles-based materials*, The second international conference on superplasticizers in concrete, Ottawa, Canada, p. 1-35.
- F. BADOUX, P. LE BESCOP, P. LOVERA, F. ADENOT, J.P. BOURNAZEL (1998) *Carbonatation d'une pâte de CPA-CEM I au cours d'un essai de lixiviation à un pH de 8,5 et modélisation d'un cas simplifié de carbonatation*, Congrès universitaire de génie civil, vol. 1, p. 49-56.
- P. BARRET, D. BERTRANDIE (1986) *Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents : Ca_3SiO_5 and $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$* , Journal de chimie physique, 83, no 11/12.

- V. BAROGHEL-BOUNY (1994) *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons*, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 468 p.
- M. BEHLOUL (1996) *Analyse et modélisation du comportement d'un matériau à matrice cimentaire fibrée à ultra-hautes performances*, Thèse de doctorat, ENS Cachan, 180 p.
- D.P. BENTZ (1997a) *Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development*, J. Am. Ceram. Soc., vol. 80, no 1, p. 3-21.
- D.P. BENTZ (1997b) *Guide to Using CEMHYD3D : A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modelling Package*, NISTIR no 5977, U.S. Department of Commerce, Washington, DC, 139 p.
- D.P. BENTZ, E.J. GARBOCZI (1992) *Modelling the leaching of calcium hydroxide from cement pastes : effects on pore space percolation and diffusivity*, Materials and Structure, vol. 25, p. 523-533.
- D.P. BENTZ, E.J. GARBOCZI (1991) *Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model*, Cement and Concrete Research, vol. 21, p. 325-344.
- D.P. BENTZ, E. J. GARBOCZI, E. S. LAGERGREN (1998) *Multi-Scale Microstructural Modeling of Concrete Diffusivity : Identification of Significant Variables*, J. Cement, Concrete and Aggregates, June, p. 129-139.
- J.P. BIGAS (1994) *La diffusion des ions chlore dans les mortiers*, Thèse de doctorat, INSA Toulouse.
- J.D. BIRCHALL, A.J. HOWARD, K. KENDALL (1981) *Flexural strength and porosity of cements*, Nature, vol. 289, no. 29, 388-390.
- G. BIRELLI, G. CADORET, F. DUTALLOIR, T. THIBAUD (1998) *A new, very high performance concrete : initial industrial application*, Symposium international sur les bétons à haute performance et de poudres réactives, Sherbrooke, Canada, vol. 3, p. 177-201.
- R.H. BOGUE (1947) *The chemistry of portland cement*, Reinhold Publishing Corp., New York.
- O. BONNEAU (1997) *Etude des effets physico-chimiques des superplastifiants en vue d'optimiser le comportement rhéologique des bétons à ultra hautes performances*, Thèse de doctorat, ENS Cachan - Université de Sherbrooke, 135 p.
- O. BONNEAU, M. LACHEMI, E. DALLAIRE, J. DUGAT, P.C. AITCIN (1997) *Mechanical properties and durability of two industrial Reactive Powder Concrete*, ACI Materials Journal, vol. 94, no 4, p. 286-290.
- B. BOURDETTE (1994) *Durabilité du mortier : Prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et la modélisation des processus physiques et chimiques d'altération*, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 203 p.

- G. BRUHL (1995) *Gestion et traitement des déchets radioactifs*, Catalogue P.M.D.S. des centres nucléaires, Boulogne-Billancourt, Ed. techniques pour l'automobile et l'industrie, vol. X/1.
- S. BRUNAUER, M. YUNDENFREUND, I. ODLER, J. SKALNY (1973) *Hardened portland cement pastes of low porosity : VI mechanism of the hydration process*, Cement and Concrete research, vol. 3, no. 2, p. 129-147.
- S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E.J. TELLER (1938) *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. American Chem. Soc., Vol. 60, p. 309.
- M. BUIL (1990) *Comportement physico-chimique du système ciment-fs*, Annales de l'I.T.B.T.P., no 483, série béton 271, p. 19-29.
- M. BUIL, E. REVERTEGAT, J. OLIVER (1990) Modelling cement attack by pure water, Second International Symposium on Stabilisation / Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes, Williamsburg.
- M. BUIL, J.P. OLLIVIER (1992) *Conception des bétons : La structure poreuse, La durabilité des bétons*, Presses de l'ENPC, Paris, p. 57-106.
- P.W. BROWN, E. FRANTZ, G. FROHNSDORFF, H.F.W. TAYLOR (1984) *Analysis of the aqueous phase during early C_3S hydration*, Cement and Concrete Research, vol. 14, no 2, p. 257-262.
- C. CARDE (1996) *Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation de matériaux cimentaires*, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 241 p.
- C. CARDE, G. ESCADEILLAS, R. FRANCOIS (1997) *Use of ammonium nitrate solution to simulate and accelerate the leaching of cement pastes due to deionized water*, Magazine of Concrete Research, vol. 49, no 181, p. 295-301.
- M. CHEYREZY, V. MARET, L. FROUIN (1996) *Microstructural analyses of Reactive Powder Concretes*, Cement and Concrete Research, vol. 26, no 10, p. 1491-1500.
- G. COCHET, B. CARIOU (1992) *Very high performance micro-concrete for the confinement of industrial wastes*, Cement and Concrete Research, vol. 22, p. 319-324.
- S. COLLEPARDI, L. COPPOLA, R. TROLI, M. COLLEPARDI (1997) *Mechanical properties of modified Reactive Powder Concrete*, Fifth CANMET/ACI International Conference on superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, Rome, Italie, p. 1-21.
- X. CONG, R.J. KIRKPATRICK (1996) ^{29}Si NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, *Advances in Cements Research*, vol. 3, p. 133.

- A. DELAGRAVE (1996) *Mécanismes de pénétration des ions chlore et de dégradation des systèmes cimentaires normaux et à haute performance*, Thèse de doctorat, Université Laval, Canada, 361 p.
- A. DELAGRAVE, J. MARCHAND, M. PIGEON (1998) *Influence of Microstructure on the Tritiated Water Diffusivity of Mortars*, Advances in Cement Based Materials, vol. 7, no 2, p. 60-65.
- A. DELAGRAVE, M. PIGEON, J. MARCHAND, E. REVERTEGAT (1996) *Influence of chloride ions and pH level on the durability of high performance cement pastes (part II)*, Cement and Concrete Research, vol. 26, no. 5, p. 749-760.
- L. DIVET, R. RANDRIAMBOLONA (1998) *Delayed ettringite formation : The effect of temperature and basicity on the interaction of sulfate and C-S-H*, Cement and Concrete Research, vol. 28, no. 3, p. 357-363.
- J. DUGAT, N. ROUX, G. BERNIER (1995) *Etude expérimentale de la déformation sous contrainte et du comportement à la rupture du béton de poudres réactives (BPR)*, Les bétons de poudres réactives (BPR) à ultra haute résistance (200 à 800 MPa), Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, no 532, série : béton 320, mars-avril, p. 112-121.
- J.P. EBERHART (1989) *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod, Paris, 614 p.
- P. FAUCON (1997) *Durabilité du béton : physico-chimie de l'altération par l'eau*, Thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise, 259 p.
- P. FAUCON, F. ADENOT, J.F. JACQUINOT, J.C. PETIT, R. CABRILLAC, M. JORDA (1998) *Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal : review of physico-chemical mechanisms of water degradation*, Cement and Concrete Research, vol. 28, no 6, p. 847-857.
- R.F. FELDMAN (1986) *Pore structure, permeability and diffusivity as related to durability*, Principal report, Theme 4, 8th International Congress on the Chemistry of cement, Vol. 1, Rio de Janeiro, p. 336-356.
- A. FEYLESSOUFI, F. VILLIERAS, L.J. MICHOT, P. DE DONATO, J.M. CASES, P. RICHARD (1996) *Water environment and nanostructural network in a reactive powder concrete*, Cement and Concrete Research, vol. 18, p. 23-29.
- E.J. GARBOCZI, D.P. BENTZ (1998) *Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of Concrete*, Advances in Cement Based Materials, vol. 8, p. 77-88.
- E.J. GARBOCZI, D.P. BENTZ (1992) *Computer simulations of the diffusivity of cement-based materials*, Journal of Materials Science, vol. 27, p. 2083, 2092.
- B. GERARD (1996) *Contribution des couplages mécanique - chimie - transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs*, Thèse de doctorat, ENS Cachan - Université Laval, 290 p.

- F.P. GLASSER, D. DAMIDOT, M. ATKINS (1995) *Phase development in cement in relation to the secondary ettringite problem*, Advances in Cement Research, vol. 7, no 26, p. 57-68.
- I. KLUR (1996) *Etude des C-S-H par résonance magnétique nucléaire*, Thèse de doctorat, Université Paris VI.
- J.P. KORB, D. PETIT, S. PHILIPPOT, H. ZANNI, V. MARET, M. CHEYREZY (1997) *Nuclear Relaxation of Water Confined in Reactive Powder Concrete*, in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-based Materials, edited by P. Colombet (Springer Verlag, Berlin).
- M. LACHEMI, R. ADELIN, P.C. AITCIN, P. RICHARD (1998) *The Sherbrooke RPC footbridge*, Structural Engineering International, May, vol. 8, no 2, p. 140-144.
- LEA (1970) *The chemistry of cement*, 3^e édition, Arnold.
- M. LESSARD (1994) Les bétons à haute performance, Cours GCI 710 Liants hydrauliques, Université de Sherbrooke.
- H. LE CHATELIER (1887) *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*, thèse, Paris.
- G. LI (1994) *Etude du phénomène d'expansion sulfatique dans les bétons : comportement des enrobés de déchets radioactifs sulfatés*, Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 242 p.
- P. LONGUET, L. BEUGLEN, A. ZELWER (1974) *La phase liquide du ciment hydraté*, Publication technique CERILH no 219.
- A. LOUKILI, N. ROUX, D. ARLLOT, A. FEYLESSOUFI (1996) *Effects of high reduction in the initial water content in cement based matrices*, 4th International symposium on utilization of high strength / high performance concrete, Paris, France, p. 1367-1373.
- V.M. MALHOTRA (1987) *Propriétés du béton frais et du béton durci renfermant du laitier de haut fourneau granulé et broyé*, Matériaux complémentaires en cimentation pour le béton, CANMET, V.M. Malhotra éd., p. 328-371.
- Y. MALIER (1992) *L'utilisation du BHP dans une approche « système » de la construction*, Les Bétons à hautes performances, Ed. Presses de l'Ecole Nat. des Ponts et Chaussées, p. 3-21.
- Y. MALIER, D. BRAZILLIER, S. ROI (1992) *L'ouvrage expérimental de Joigny*, Les Bétons à hautes performances, Ed. Presses de l'Ecole Nat. des Ponts et Chaussées, p. 457-470.
- S. MANSOUTRE, N. LEQUEUX (1996) *Quantitative phase analysis of Portland cements from reactive powder concrete by X-ray powder diffraction*, Advances in Cement Research, vol. 8, no 32, oct., p. 175-182.

- Y. MARGUERAT (1995) Comparaison des lixiviations statique et dynamique : Application aux liants hydrauliques, Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay, 64 p.
- V. MATTE (1995) *Optimisation de la formulation des bétons de poudres réactives en vue de leur utilisation pour le stockage des déchets nucléaires*, mémoire de DEA MAISE, ENS Cachan, 59 p.
- V. MATTE, M. MORANVILLE (1999), *Durability of Reactive Powder Composites: influence of silica fume on the leaching properties of very low water/binder pastes*, Cement and Concrete Composites, vol. 21, p. 1-9.
- W. MICHAELIS (1909) *Mode de durcissement des liants hydrauliques calcaires*, Revue des matériaux de construction, no 53, p. 198-202.
- S. MINDESS, J.F. YOUNG (1981) *Concrete*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, USA, 671 p.
- M. MORANVILLE (1997) *Implications of curing temperatures for durability of cement-based systems*, in Mechanisms of chemical degradation of cement-based materials, ED. K.L. Scrivener and J.F. Young, London, p. 211-218.
- M. MOURET, A. BASCOUL, G. ESCADEILLAS (1997) *Study of the Degree of Hydration of Concrete by Means of Image Analysis and Chemically Bound Water*. Advances in Cement Based Materials, vol. 6, pp. 109-115.
- J. P. OLLIVIER, J. MARCHAND, L.O. NILSSON (1996) *Méthodologie de prévision de la pénétration des ions chlore par diffusion dans le béton*, Concrete : From material to structure, Rilem International Conference, Arles, France, p. 166-195.
- E. PASSAGLIA, R. RINALDI (1984) *Katoite, a new member of the $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ - $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ series and a new nomenclature for the hydroglossular group of minerals*, Bull. Mineral., vol. 107, p. 605-618.
- R. PECH (1992) *Fiber concrete overpacks / physico chemical characteristics : cement and fiber characterization*, Cement and Concrete Research, vol. 22, p. 351-358.
- T.C. POWERS, T.L. BROWNYARD (1946) *Studies of the physical properties of hardened portland cement pastes - Part 3 : Theoretical interpretation of adsorption data*, Journal of the American Concrete Institute, vol. 18, no 4, p. 38-48.
- M. RALSTON, R. KORMAN (1989) *Put that in your pipe and cure it*, ENR, février, p. 44-53
- A. RAOOF, J.P. GUILBAUD, A. DUPAS, P. NICOLAS (1994) *Appareil micro-gravimétrique de sorption d'eau en continu sous vide d'air*, Journée des sciences de l'ingénieur, Tome II, Giens, p. 409-414.
- E.J. REARDON (1990) *An ion interaction model for determining ion equilibria in cement/water systems*, Cement and Concrete Research, vol. 20, no 1, p. 175-192.

- M. REGOURD (1983) *Pozzolanic reactivity of condensed silica fume*, Condensed silica fume, Les éditions de l'Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Canada, p. 20-24.
- M. REGOURD (1982) *L'hydratation du ciment portland*, Le béton hydraulique, Paris, Ed Ecole Nat. Ponts et Chaussées, p. 193-221.
- M. REGOURD (1981) *Microstructures et propriétés des ciments, mortiers et bétons*, Ciments, bétons, plâtres, chaux, no 734 - 1/82, p. 41-48.
- M. REGOURD, B. MORTUREUX, E. GAUTIER (1981) *Hydraulic reactivity of various pozzolans*, Fifth International Symposium on Concrete Technology, Monterey, Mexique.
- S. REMOND (1998) *Evolution de la microstructure des bétons contenant des déchets au cours de la lixiviation*, Thèse de doctorat, ENS Cachan, 238 p.
- E. REVERTEGAT, C. RICHET, P. GEGOUT (1992) *Effect of pH on the durability of cement pastes*, Cement and Concrete Research, vol. 22, p. 259-272.
- P. RICHARD, M. CHEYREZY (1995) Les bétons de poudres réactives, Les bétons de poudres réactives (BPR) à ultra haute résistance (200 à 800 MPa), Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, no 532, série : béton 320, mars-avril, p. 85-102.
- C. RICHET (1992) *Etude de la migration des radioéléments dans les liants hydrauliques : Influence du vieillissement des liants sur les mécanismes et la cinétique des transferts*, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay, 267 p.
- C. RICHET, M. PIN, J. MAURY, J.P. LALLE, C. FOCKEDEV, F. ADENOT, A. ASPART (1997) *Amélioration de la fiabilité du modèle DIFFUZON*, Note technique CEA-ANDRA SESD/97.37.
- P. ROSSI, S. RENWEZ, A. BELLOC (1995) *Les bétons fibrés à ultra hautes performances*, Bulletin de liaison des LPC, no 196, p. 61-66.
- P. ROSSI, S. RENWEZ, F. GUERRIER (1996) *Les bétons à ultra hautes performances fibrés : formulation, comportement mécanique, modélisation*, 2^e Colloque international francophone sur les bétons renforcés de fibres métalliques, Toulouse, France; p ; 217-231.
- N. ROUX, C. ANDRADE, M.A. SANJUAN (1995) *Etude expérimentale sur la durabilité des bétons de poudres réactives*, Les bétons de poudres réactives (BPR) à ultra haute résistance (200 à 800 MPa), Annales de l'Institut Technique du Bâtiment et des Travaux Publics, no 532, série : béton 320, mars-avril, p. 133-141.
- D.M. ROY (1987) *New strong cement materials : chemically bonded ceramics*, Science, vol. 235, p. 651-658.
- D.M. ROY, G.R. GOUDA, BOBROWSKY (1972) *Very high strength cement pastes prepared by hot pressing and other high pressure techniques*, Cement and Concrete Research, vol. 2, no 3, p. 349-365.

- E. SAUZEAT, A. FEYLESSOUFI, F. VILLERIAS, J. YVON, J.M. CASES, P. RICHARD (1996) *Textural analysis of reactive powder concrete*, 4th International symposium on utilization of high strength / high performance concrete, Paris, France, p. 1359-1365.
- J. SERCOMBE (1997) *Modélisation du comportement de béton en dynamique rapide : application au calcul des conteneurs à haute intégrité*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 271 p.
- R. SIERRA (1982) *Répartition des différentes formes d'eau dans la structure des pâtes pures de C₃S et de ciment portland*, Bull. Liaison des LPC, no 177, p. 77-81.
- H.F.W. TAYLOR (1990) *Cement Chemistry*, Academic press, London, 475 p.
- H.F.W. TAYLOR (1986) *Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel*, Journal of the American Ceramic Society, vol 6, no 69, p. 464-467.
- H.F.W. TAYLOR (1964) *The chemistry of cements*, Academic press, London, vol. 1, 460 p.
- C. TOGNAZZI (1998) *Couplage fissuration - dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation*, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 211 p.
- J.M. TORRENTI (1992) *La résistance du béton au très jeune âge*, Bull. Liaison LPC, no 179, p. 31-41.
- J.M. TORRENTI, V. MATTE, C. RICHET, L. WU, V. MARET (1997) *Caractérisation d'un béton de poudre réactive pour son application à la réalisation d'un conteneur de haute intégrité - Rapport sur le comportement à long terme du BPR*, N.T. CEA-ANDRA SESD/97.42, 28 p.
- G.J. VERBECK, R.H. HELMUT (1968) *Structures and physical properties of cement paste*, Fifth International Symposium on the chemistry of cement, session III-1, Tokyo, Japon.
- C. VERNET (1992) *La stabilité chimique des hydrates - Mécanismes de défense du béton face aux agressions chimiques*, La durabilité des bétons, Ed. Presses de l'Ecole Nat. des Ponts et Chaussées, p. 129-169.
- D. VIEHLAND, J.F. LI, L.J. YUAN, Z. XU (1996) *Mesostructure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels in portland cement paste : short-range ordering, nanocrystallinity and local compositional order*, Journal of Am. Ceram. Soc., vol. 79, p. 1731-1744.
- J.F. YOUNG (1995) *Engineering advanced cement-based materials for new applications*, Concrete technology : New trends, Industrial applications, E & FN SPON, London, p. 103-112.
- H. ZANNI, M. CHEYREZY, V. MARET, S. PHILIPPOT, P. PIETO (1996) *Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RPC) using ²⁹Si NMR*, Cement and Concrete Research, Vol. 26, no 1, p. 93-100.

H. ZANNI, R. RASSEM-BERTOLO, L. FERNANDEZ, S. MASSE, P. NIETO (1995) *La RMN : une technique pour l'étude des ciments*, Bull. Liaison des Ponts et Chaussées, 195 réf 3880, p. 61-72.

ANNEXE A

MODELE DE BENTZ ET GARBOCZI

On peut se procurer les codes de calcul nécessaires au modèle sur Internet par le biais d'un site anonyme du « Computer Integrated Knowledge System for High-Performance Concrete » développé actuellement par le « Building and Fire Research Laboratory » au « National Institute of Standard and Technology ». On y accède via le sous-répertoire « /ftp/pub/CEMHYD3D » de l'adresse suivante : edsel.cbt.nist.gov (129.6.104.138). Il suffit de se connecter en tant que « anonymous » et de donner son adresse e-mail comme mot de passe. Un manuel d'instruction peut également être téléchargé [BENTZ, 1997b].

ANNEXE B

**THEORIE DE LA DIFFUSION DANS
LES BETONS**

1. THEORIE DE LA DIFFUSION DANS LES BETONS

d'après BUIL et OLLIVIER (1992) et OLLIVIER et coll. (1996).

1.1 Diffusion moléculaire

La diffusion désigne le processus de transport d'un constituant dans un milieu donné sous l'effet de son agitation aléatoire à l'échelle moléculaire appelée mouvement Brownien. S'il existe des différences de concentration entre deux points du milieu, ce phénomène engendre un transport global du constituant considéré, orienté de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. Comme il est difficile de suivre le déplacement de chaque ion dans une solution, la diffusion est généralement étudiée d'un point de vue macroscopique, c'est-à-dire que le mouvement global des particules est décrit par les changements locaux de concentration.

Pour illustrer les lois de la diffusion, il est plus simple de considérer le cas de particules non chargées, par exemple un mélange isotopique de molécules de gaz parfaits. Au point de vue macroscopique, le potentiel chimique μ_i d'un constituant i du mélange est donné par la relation :

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln C_i \quad (\text{Equation 1})$$

où μ_{i0} est le potentiel chimique du gaz i dans un état de référence, T la température, R la constante des gaz parfaits et C_i la concentration du gaz i .

Dans le cas de gaz réels, le concept d'activité a été introduit pour retrouver l'équation 1. On peut alors écrire :

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln A_i \quad (\text{Equation 2})$$

A_i est l'activité chimique du constituant i qui dépend de la température et de la pression.

Les concentrations peuvent être introduites dans les calculs, on utilise alors un coefficient d'activité a_i défini selon :

$$a_i \times C_i = A_i \quad (\text{Equation 3})$$

L'existence d'un gradient de potentiel chimique d'un constituant i dans un milieu donné entraîne un flux J_i de ce constituant. La thermodynamique des processus irréversibles postule qu'il existe une relation linéaire entre le flux et le gradient de potentiel chimique agissant comme une force thermodynamique. D'après l'équation 1, on peut écrire :

$$\bar{J}_i = -d_i RT \text{grad} C_i \quad (\text{Equation 4})$$

$$\bar{J}_i = -d_i RT \text{grad} C_i = -D_i \text{grad} C_i \quad (\text{Equation 5})$$

L'équation 5 est la première loi de Fick dans laquelle le coefficient D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le milieu considéré. La variation de la concentration C_i en un point donné varie en fonction du temps quand le régime n'est pas permanent. La résolution de l'équation de conservation, appelée aussi deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \text{div}(D_i \text{grad} C_i) \quad (\text{Equation 6})$$

permet de calculer cette concentration. Les solutions analytiques peuvent être trouvées à partir des conditions aux limites du problème et à condition que le coefficient de diffusion D_i soit une constante, c'est-à-dire indépendant de la concentration.

Dans le cas de la diffusion unidirectionnelle avec un coefficient de diffusion constant, l'écriture de la relation 6 peut se simplifier :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{Equation 7})$$

1.2 Diffusion dans un milieu poreux

Dans le cas d'un matériau poreux, les ions peuvent diffuser dans la solution contenue dans les pores à condition qu'elle constitue un milieu continu. Ceci implique l'existence d'une porosité ouverte interconnectée et d'un degré de saturation suffisant. Dans cette étude, nous supposons que le matériau est saturé. Par ailleurs, l'eau tritiée correspondant à une molécule d'eau marquée, on peut considérer que cette espèce n'interagit pas avec la matrice cimentaire.

La diffusion d'un ion dans un matériau poreux peut être décrite par un coefficient de diffusion effectif en écrivant la proportionnalité entre le flux de l'espèce considérée à travers l'unité de section du matériau et le gradient de concentration. Dans le cas de la diffusion unidirectionnelle, on obtient :

$$F_i = -D_{F1} \frac{\partial C_i}{\partial x} - D_e \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{Equation 8})$$

Cette expression est analogue à la première loi de Fick écrite en (5). Le flux F_i est exprimé en kg par m^2 de matériau et par seconde, D_{F1} est le coefficient de diffusion effectif, noté aussi D_e en m^2/s , et la concentration C_i est exprimée en kg par m^3 de solution. Le coefficient de diffusion effectif dépend de l'ion considéré, de la composition de la solution interstitielle et de la structure poreuse du matériau.

En écrivant l'équation de conservation sur un élément de volume du matériau poreux et en considérant que l'espèce ionique qui diffuse dans la solution n'a aucune interaction avec le solide, on obtient l'expression de la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C_{m,i}}{\partial t} = -\frac{\partial F_i}{\partial x} = D_{F1} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{Equation 9})$$

$C_{m,i}$ est la concentration de l'ion considéré rapportée à l'unité de volume du matériau exprimée en kg par m^3 de matériau. En introduisant la porosité accessible à la solution, on peut exprimer la concentration dans la matériau en fonction de la concentration en solution :

$$C_{m,i} = p \times C_i \quad (\text{Equation 10})$$

La deuxième loi de Fick peut ainsi s'écrire :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_{F1}}{p} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = D_{F2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (\text{Equation 11})$$

Cette relation montre que les coefficients de diffusion D_{F1} et D_{F2} intervenant dans les deux lois de Fick sont différents. Le coefficient de diffusion D_{F2} de la relation 11 est le coefficient de diffusion apparent du matériau poreux ne présentant pas d'interaction avec l'espèce diffusante.

1.3 Principe de la mesure du coefficient de diffusion effectif

Le coefficient de diffusion effectif est mesuré par un essai en régime permanent (voir chap. 2, fig. X). La mesure du flux ionique en régime permanent permet de calculer le coefficient de diffusion effectif du matériau en appliquant l'équation 8. Le régime transitoire dans cet essai peut être analysé en considérant la deuxième loi de Fick. Dans ce cas, il n'existe de solution analytique que lorsque le coefficient de diffusion apparent est constant. On obtient alors la relation suivante lorsqu'il n'y a pas d'interactions :

$$\frac{C(x,t)}{C_1} = 1 - \frac{x}{L} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \exp\left(-D_e \frac{n^2 \pi^2 t}{pL^2}\right) \quad (\text{Equation 12})$$

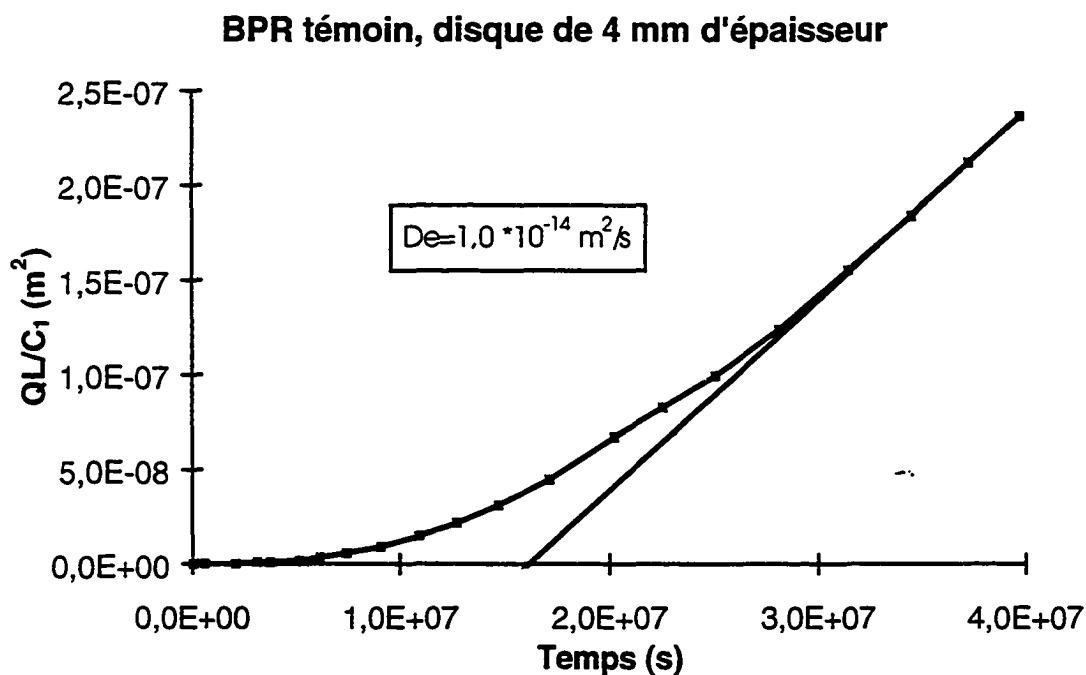
C_1 est la concentration maintenue constante à la face d'entrée du disque testé ($x=0$). A la face de sortie du disque ($x=L$), la concentration C_2 est maintenue constante à une valeur nulle. La quantité cumulée $Q(t)$ d'ions diffusés dans le compartiment aval par unité de section est obtenue en intégrant le flux donné par la première loi de Fick jusqu'à l'instant t . On obtient alors la relation :

$$\frac{Q(t)}{C_1} = \frac{D_e t}{L} - \frac{pL}{6} - \frac{2pL}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-D_e \frac{n^2 \pi^2 t}{pL^2}\right) \quad (\text{Equation 13})$$

La quantité Q présente une variation asymptotiquement linéaire en fonction du temps et on peut écrire, lorsque le régime est permanent :

$$\frac{QL}{C_1} = D_e t - p \frac{L^2}{6} \quad (\text{Equation 14})$$

La figure suivante illustre le calcul du coefficient de diffusion effectif à partir des données expérimentales.



ANNEXE C

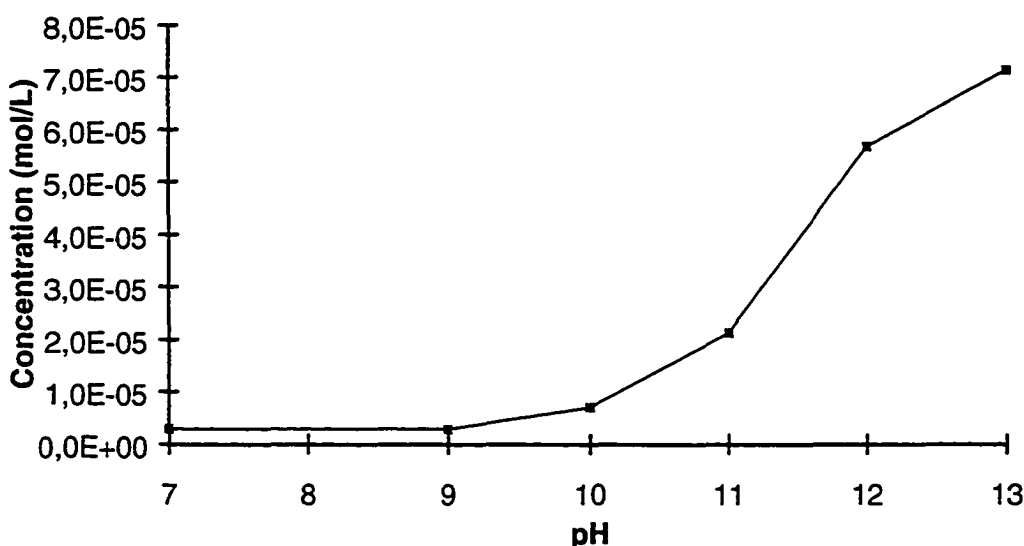
LIXIVIATION DU SABLE, DU QUARTZ BROYE ET DES FIBRES

1. SABLE ET QUARTZ BROYE

Le quartz broyé et le sable fin sont issus du même fabricant. Les études précédentes [MANSOUTRE et LEQUEUX (1996), ZANNI et coll. (1996)] ont montré que le quartz broyé ne développait des propriétés pouzzolaniques significatives que s'il était chauffé à 200 °C. Or le traitement thermique choisi pour cette étude est de 48 heures à 90 °C. Ainsi, la réactivité du quartz broyé s'apparente à celle du sable vis-à-vis de la lixiviation. L'expérience a donc été menée uniquement sur le sable.

Afin de vérifier si le sable relâchait de la silice sous l'effet de la lixiviation, celui-ci (5 grammes) a été mis en contact avec des solutions d'eau déminéralisée (500 ml) maintenues à des pH variant de 7 à 13. Après trois mois de mise à l'équilibre, les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.

Silicium relâché par le sable en fonction du pH



Il apparaît que le sable peut être considéré comme inerte à pH 7, soit le pH utilisé pour l'essai de lixiviation.

2. FIBRES

Concernant les fibres, l'expérience est plus délicate à mener puisque l'acier se transforme lorsqu'il est dans le béton du fait de la passivation. Il serait donc faux d'évaluer la réactivité des fibres de la même façon que le sable. Nous avons donc utilisé un procédé indirect : la mesure de la teneur en fer dans le lixiviat du BPR à chaque renouvellement de la solution agressive. Celle-ci s'est avérée inférieure aux limites de détection de l'appareil utilisé (torche à plasma). On peut donc considérer les fibres comme non réactives pour cette étude.

ANNEXE D

**PROPORTION VOLUMIQUE DE
CIMENT ANHYDRE DANS CHAQUE
FORMULATION**

PROPORTION VOLUMIQUE DE CIMENT ANHYDRE DANS CHAQUE FORMULATION

Les degrés d'hydratation mesurés par analyse d'images sont de 57 % pour la pâte pure C et de 45 % pour les autres formulations.

BPR

	Proportions en kg/m ³	Masse volumique (kg/m ³)	Proportions volumiques	Pourcentages volumiques
ciment	715	3200	0,2228	0,2235
fumée de silice	230	2290	0,1013	0,1016
quartz broyé	215	2650	0,0808	0,0810
sable	1020	2650	0,3845	0,3857
fibres	195	7700	0,0255	0,0256
superplastifiant	43	1100	0,0391	0,0392
eau	143	1000	0,1430	0,1434

$$\text{ciment anhydre restant} = (1-0,45)0,2235 = 12 \%$$

BPRSF

	Proportions en kg/m ³	Masse volumique (kg/m ³)	Proportions volumiques	Pourcentages volumiques
ciment	720	3200	0,2253	0,2296
fumée de silice	235	2290	0,1022	0,1042
quartz broyé	215	2650	0,0815	0,0831
sable	1030	2650	0,3891	0,3966
superplastifiant	43	1100	0,0391	0,0399
eau	144	1000	0,1440	0,1468

$$\text{ciment anhydre restant} = (1-0,45)0,2296 = 13 \%$$

CFSQ

	Proportions en kg/m ³	Masse volumique (kg/m ³)	Proportions volumiques	Pourcentages volumiques
ciment	1260	3200	0,3931	0,3880
fumée de silice	410	2290	0,1786	0,1763
quartz broyé	380	2650	0,1423	0,1404
superplastifiant	52	1100	0,0473	0,0467
eau	252	1000	0,2520	0,2487

$$\text{ciment anhydre restant} = (1-0,45)0,3880 = 21 \%$$

CFS

	Proportions en kg/m ³	Masse volumique (kg/m ³)	Proportions volumiques	Pourcentages volumiques
ciment	1500	3200	0,4691	0,4585
fumée de silice	490	2290	0,2131	0,2083
superplastifiant	45	1100	0,0409	0,0400
eau	300	1000	0,3000	0,2932

ciment anhydre restant = $(1-0,45)0,4585 = 25 \%$

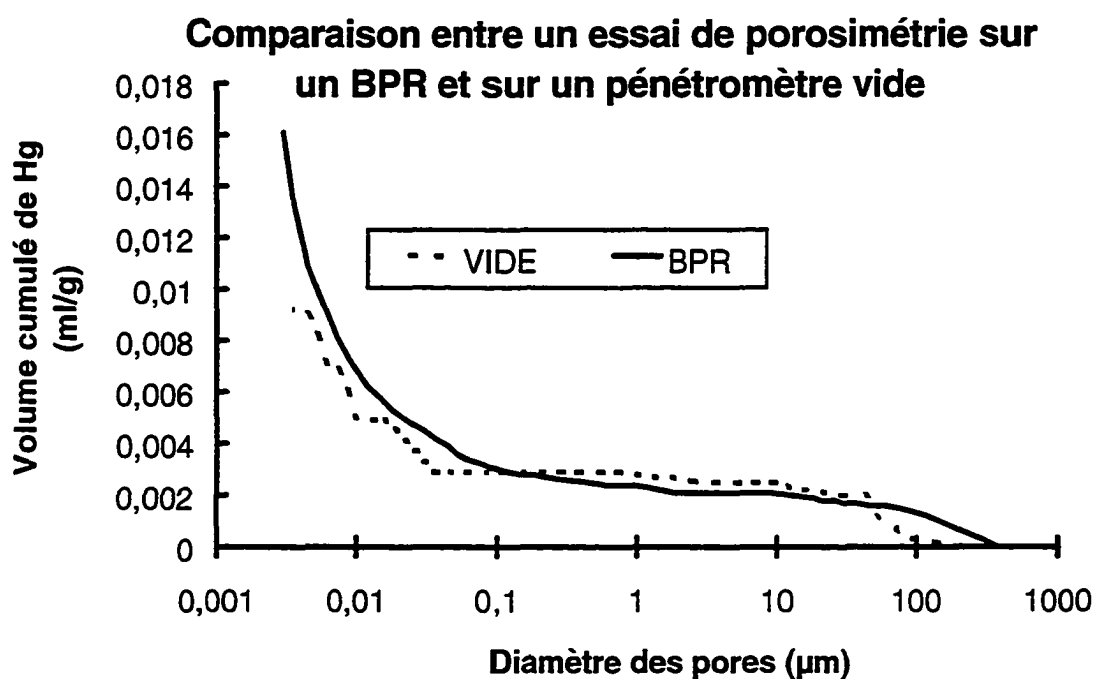
C

	Proportions en kg/m ³	Masse volumique (kg/m ³)	Proportions volumiques	Pourcentages volumiques
ciment	1955	3200	0,6106	0,6025
superplastifiant	13	1100	0,0118	0,1164
eau	391	1000	0,3910	0,3860

ciment anhydre restant = $(1-0,57)0,6025 = 26 \%$

ANNEXE E

**LIMITES DE LA POROSIMETRIE A
MERCURE**

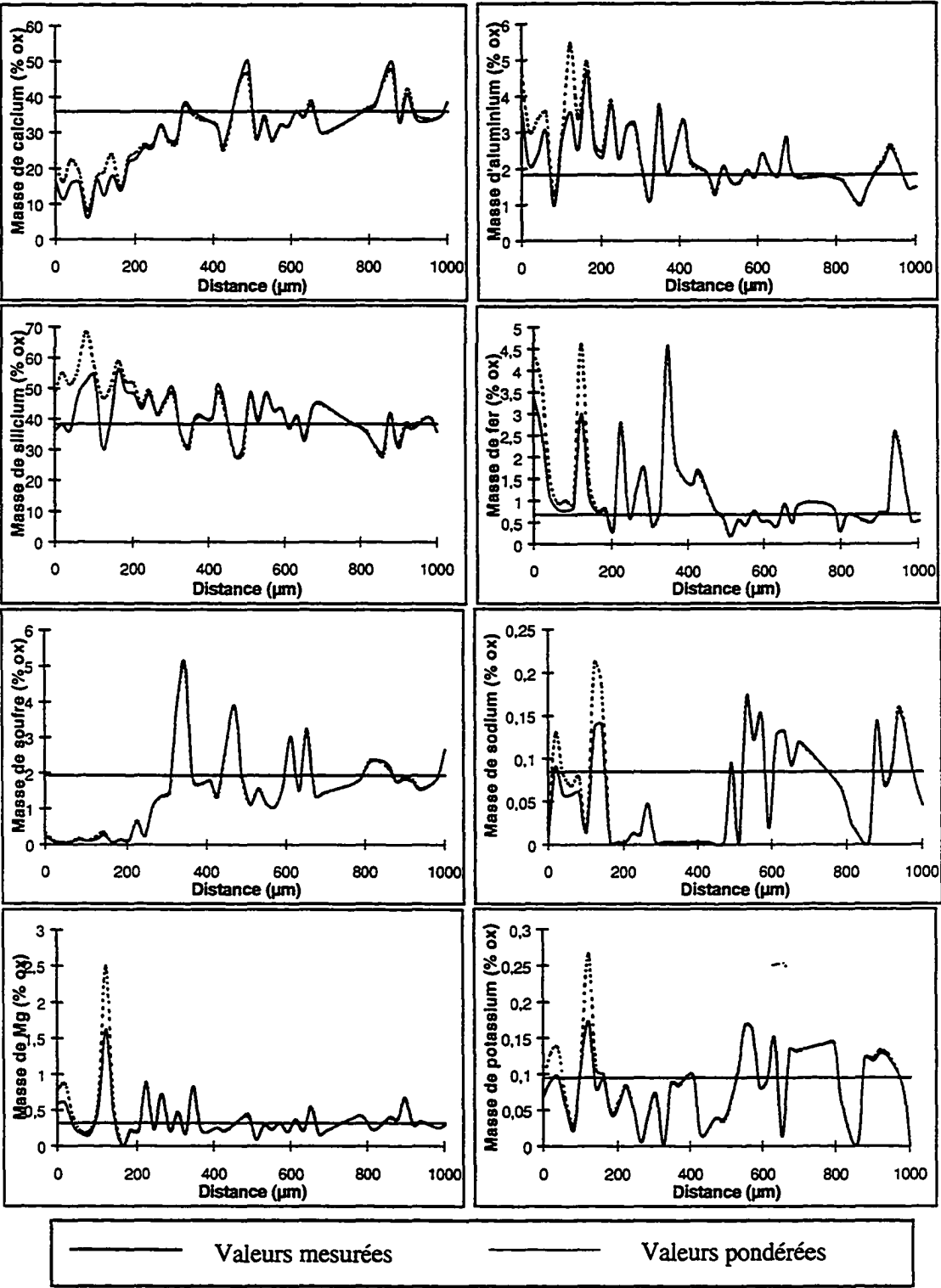


Le BPR est tellement peu poreux que les limites de détection de la porosimétrie à mercure sont atteintes. En effet, ce graphique montre que la distribution poreuse du BPR donnée par l'appareil équivaut à celle obtenue sans échantillon dans le pénétromètre.

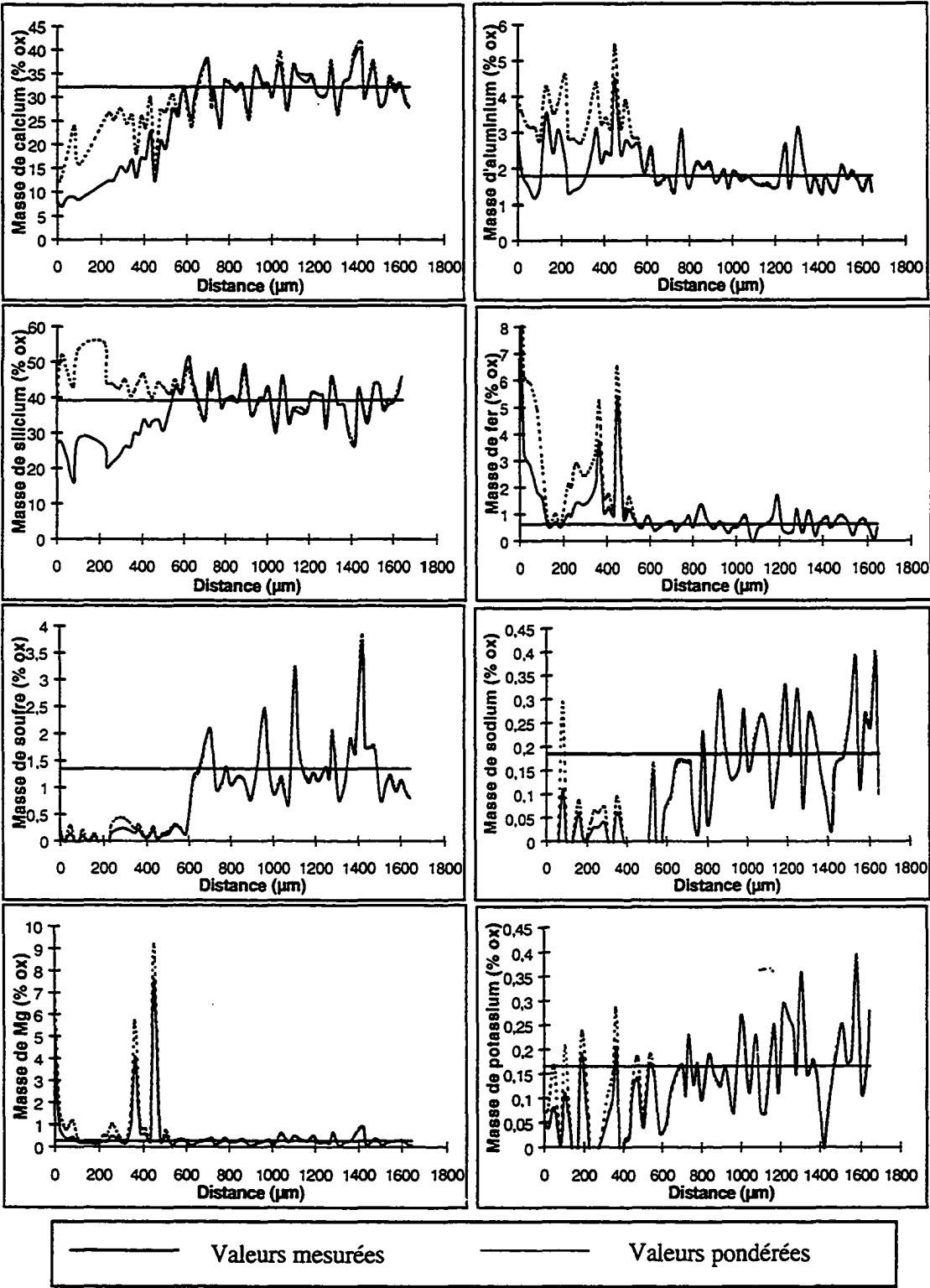
ANNEXE F

**PROFILS ELEMENTAIRES DE LA
PATE CFS**

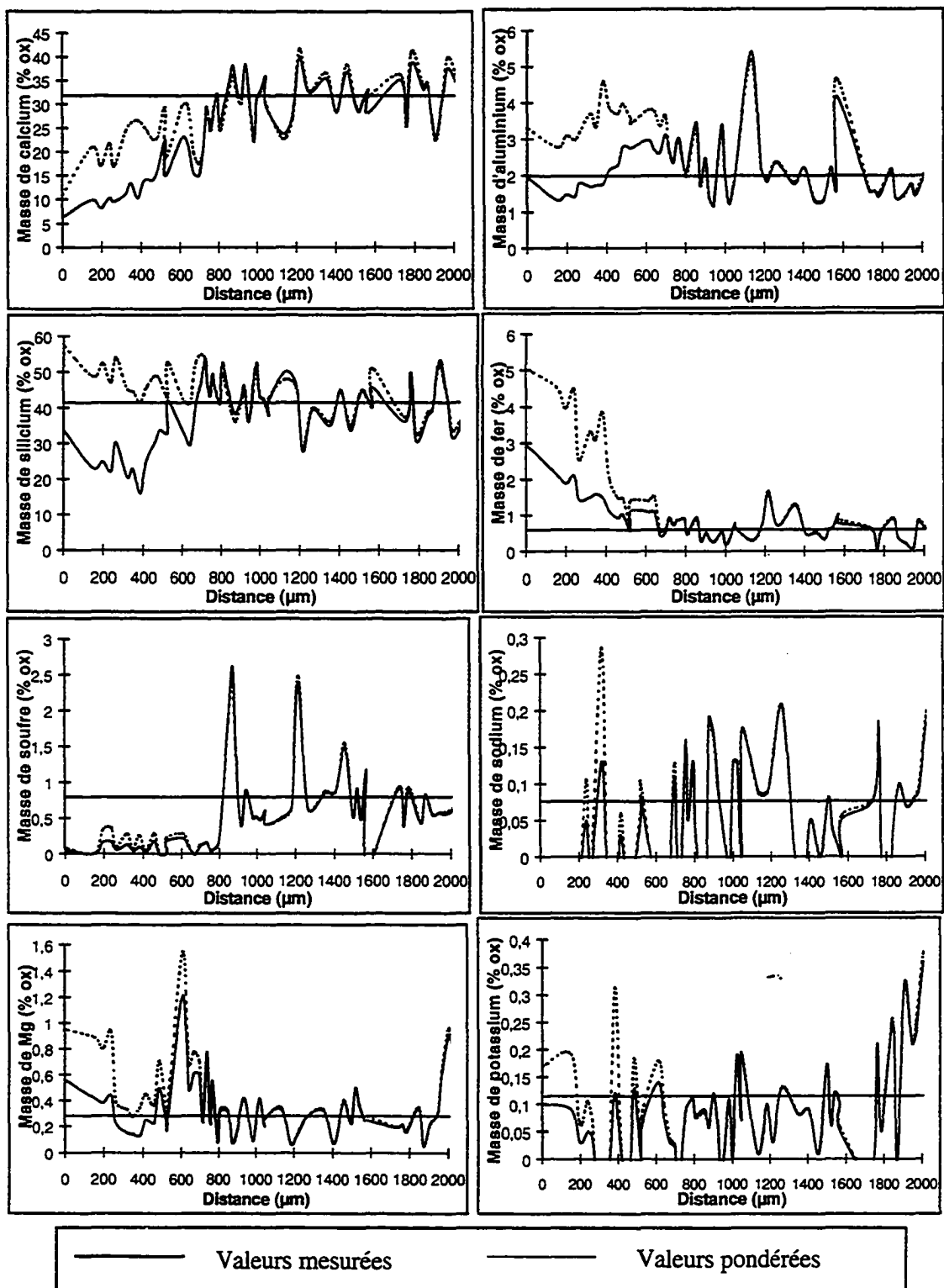
PATE CFS LIXIVIEE 3 MOIS (MICROSONDE)



PATE CFS LIXIVIEE 12 MOIS (MEB)



PATE CFS LIXIVIEE 18 MOIS (MEB)



ANNEXE G

CALCULS RELATIFS A DIFFU-CA

1. DONNEES PRELIMINAIRES

A partir des analyses chimiques et minéralogiques du ciment et de la fumée de silice, il est possible de calculer un certain nombre de paramètres qui seront utiles pour la suite de l'étude. Le Tableau 1-1 rappelle la formulation de la pâte CFS.

Tableau 1-1 : Formulation de la pâte CFS (matrice du BPR).

	Proportions rapportées à la masse de ciment	Proportions en kg/m ³
Ciment	1	1500
Fumée de silice	0,325	490
Superplastifiant	0,9% (extrait sec)	45
Eau	0,20	300

Soit les valeurs suivantes (voir chapitre 2, section 3) :

(les unités utilisées correspondent à celles utilisées par DIFFU-Ca)

Masse volumique du ciment :	3,17 kg/ℓ ou g/cm ³
Masse volumique de la fumée de silice :	2,20 kg/ℓ ou g/cm ³
Proportion massique de CaO dans le ciment :	67,4 %
Proportion massique de SiO ₂ dans le ciment :	23,4 %
Proportion massique de SO ₃ dans le ciment :	2,1 %
Proportion massique de C ₄ AF dans le ciment :	6 %
Proportion massique de SiO ₂ dans la fumée de silice :	95,0 %

Dans la pâte CFS, il y a :

$$\text{CaO total (ciment)} : 0,674 \times 1500 \text{ kg/m}^3 \text{ (ou g/ℓ)} = 1020 \text{ g/ℓ, soit } \frac{1020 \text{ g/ℓ}}{56 \text{ g/mol}} = 18,2 \text{ mol/ℓ}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ total (ciment)} : 0,234 \times 1500 = 351,2, \text{ soit } 351,2/60 = 5,86 \text{ mol/ℓ}$$

$$\text{SO}_3 \text{ total (ciment)} : 0,021 \times 1500 = 31,5, \text{ soit } 31,5/80 = 0,4 \text{ mol/ℓ}$$

$$\text{C}_4\text{AF (ciment)} : 0,06 \times 1500 = 90, \text{ soit } 90/486 = 0,185 \text{ mol/ℓ}$$

$$\text{SiO}_2 \text{ (fumée de silice)} : 0,95 \times 1500 = 463,6, \text{ soit } 463,6/60 = 7,73 \text{ mol/ℓ}$$

2. DETAIL DU CALCUL POUR C₃S (TABLEAU 3-8)

$$\begin{aligned} \text{Masse hydratée (g/ℓ)} &= \text{Taux d'hydratation} \bullet \text{Taux de C}_3\text{S dans le ciment anhydre} \bullet \\ &\quad \text{Masse de ciment dans CFS (g/ℓ)} \\ &= 0,49 \times 0,71 \times 1500 \\ &= 521,9 \text{ g/ℓ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Nombre de moles hydratées (mol/l)} &= \text{Masse hydratée (g/l)} / \text{Masse molaire (g/mol)} \\
 &= 521,9 / 228 \\
 &= 2,29 \text{ mol/l}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Masse anhydre (g/l)} &= \text{Taux de } C_3S \text{ dans le ciment anhydre} \bullet \text{ Masse de ciment dans CFS} \\
 &\quad (\text{g/l}) - \text{Masse hydratée (g/l)} \\
 &= 0,71 \times 1500 - 521,9 \\
 &= 543,2 \text{ (g/l)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Nombre de moles anhydres (mol/l)} &= \text{Masse anhydre (g/l)} / \text{Masse molaire (g/mol)} \\
 &= 543,2 / 228 \\
 &= 2,382 \text{ mol/l}
 \end{aligned}$$

3. ADAPATATION DE DIFFU-CA A LA PATE CFS

3.1 Volume de chaque espèce chimique dans la pâte hydratée

3.1.1 Fumée de silice

$$\begin{aligned}
 \text{Silice hydratée} &= \text{SiO}_2 \text{ total dans un litre de pâte hydratée (mol/l)} \bullet \text{ degré d'hydratation} \\
 &= 7,73 \times 0,30 \\
 &= 2,32 \text{ mol/l}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Silice anhydre} &= 7,73 - 2,32 \\
 &= 5,41 \text{ mol/l}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\text{Volume occupé par la silice anhydre :} \\
 &= \text{Masse de fumée de silice dans CFS} \bullet (1 - \text{degré d'hydratation}) / \text{masse volumique de l} \\
 &\quad \text{la fumée de silice} \\
 &= 488 \times 0,7 / 2,2 \\
 &= 155 \text{ cm}^3/\ell
 \end{aligned}$$

3.1.2 Ciment

$$\begin{aligned}
 \text{Silice hydratée (C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S)}_{\text{H}} &= 0,136 + 2,286 = 2,42 \text{ mol/l} \\
 \text{Silice anhydre (C}_2\text{S} + \text{C}_3\text{S)}_{\text{A}} &= 1,000 + 2,382 = 3,38 \text{ mol/l} \\
 \text{Silice totale} &= 2,42 + 3,38 = 5,80 \text{ mol /l (5,86 trouvé à la section 1)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &\text{Volume de ciment anhydre (sauf C}_4\text{AF)} \\
 &= \text{masse de chaque constituant (C}_3\text{S, C}_2\text{S, C}_3\text{A et gypse)} / \text{masse volumique respective}^1 \\
 &= (543,2/3,13) + (171,6/3,28) + (28,2/3,00) + (4,8/2,32) \\
 &= 237,3 \text{ cm}^3/\ell
 \end{aligned}$$

¹ Tiré de LEA (1970)

$$\begin{aligned}
 &\text{Volume du C}_4\text{AF anhydre} \\
 &= \text{masse de C}_4\text{AF} / \text{masse volumique du C}_4\text{AF}^2 \\
 &= 74,7/3,77 \\
 &= \mathbf{19,8 \text{ cm}^3/\ell}
 \end{aligned}$$

3.1.3 Ettringite

$$\begin{aligned}
 \text{Mole d'ettringite} &= \text{moles de sulfates dans } 1 \ell / (\text{moles de sulfates dans une mole d'ettringite}) \\
 &= 0,4/3 \\
 &= 0,133 \text{ mol}/\ell
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Calcium dans l'ettringite} &= \text{mole d'ettringite} \cdot (\text{moles de calcium dans une mole d'ettringite}) \\
 &= 0,133 \times 6 \\
 &= 0,800 \text{ mol}/\ell
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Volume d'ettringite} &= \text{mole d'ettringite (mol}/\ell) \cdot \text{volume molaire}^3 \text{ (cm}^3/\text{mol)} \\
 &= 0,133 \times 715 \\
 &= \mathbf{95,3 \text{ cm}^3/\ell}
 \end{aligned}$$

3.1.4 Calcul du rapport C/S des hydrates

$$\begin{aligned}
 \text{Calcium hydraté total} &= (3 \cdot \text{C}_3\text{S} + 2 \cdot \text{C}_2\text{S} + 3 \cdot \text{C}_3\text{A} + 4 \cdot \text{C}_4\text{AF} + 1 \cdot \text{gypse})_{\text{H}} \text{ (mol}/\ell) \\
 &= 3 \times 2,286 + 2 \times 0,136 + 3 \times 0,118 + 4 \times 0,0315 + 0,112 \\
 &= 7,72 \text{ mol}/\ell
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Calcium hydraté hors ettringite} &= 7,72 - 0,800 \text{ mol}/\ell \\
 &= 6,92 \text{ mol}/\ell
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{C/S dans les C-S-H} &= \text{calcium hydraté hors ettringite} / (\text{silice hydratée du ciment} + \text{silice hydratée de la fumée de silice}) \\
 &= 6,92 / (2,42 + 2,32) \\
 &= \mathbf{1,46}
 \end{aligned}$$

Ce rapport C/S est plus élevé que celui mesuré à la microsonde électronique (0,95). Cependant, il a été expliqué précédemment (chapitre 2, section 3-3) que la microsonde a un diamètre de précision de 3 μm à cause de l'effet de diffusion. Or, le diamètre médian des fumées de silice est de 0,5 μm . Une bonne partie de la fumée de silice résiduelle est donc invisible pour la sonde, ce qui entraîne une surestimation de la quantité de silice dans les C-S-H, et donc une sous-estimation du rapport C/S. Si on refait le calcul précédent en considérant la silice totale (hydratée et anhydre), on trouve un C/S de 0,51. Les résultats obtenus avec la microsonde électronique sont donc cohérents. Il est possible de vérifier la validité de notre calcul en faisant la somme du calcium anhydre et hydraté et en la comparant au résultat de l'analyse chimique (section 1).

² Tiré de LEA (1970)

³ Tiré de LEA (1970)

$$\begin{aligned}
 \text{Calcium anhydre hors } C_4AF &= (3 \bullet C_3S + 2 \bullet C_2S + 3 \bullet C_3A + 1 \bullet \text{gypse})_A \text{ (mol/}\ell\text{)} \\
 &= 3 \times 2,382 + 2 \times 1,000 + 3 \times 0,104 + 0,0279 \\
 &= 9,48 \text{ mol/}\ell
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Calcium anhydre dans } C_4AF &= (4 \bullet C_4AF)_A \text{ (mol/}\ell\text{)} \\
 &= 4 \times 0,154 \\
 &= 0,616 \text{ mol/}\ell
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Calcium total} &= \text{calcium hydraté total} + \text{calcium anhydre total} \\
 &= 7,72 + 9,48 + 0,616 \\
 &= 17,82 \text{ mol/}\ell \text{ (18,2 trouvé à la section I)}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C/S \text{ des hydrates} &= \text{calcium hydraté total (C-S-H + ettringite)} / (\text{silice hydratée du ciment} \\
 &\quad + \text{silice hydratée de la fumée de silice}) \\
 &= 7,72 / (2,42 + 2,32) \\
 &= \mathbf{1,63}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C/S_{\text{max}} \text{ des composés lixiviables} &= (\text{calcium hydraté total} + \text{calcium du ciment anhydre} \\
 &\quad \text{hors } C_4AF) / (\text{silice hydratée du ciment} + \text{silice} \\
 &\quad \text{hydratée de la fumée de silice}) \\
 &= (7,72 + 9,48) / (2,42 + 2,32) \\
 &= \mathbf{3,63}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Volume molaire (calcium) des anhydres lixiviables :} \\
 &= \text{volume du ciment anhydre hors } C_4AF \text{ (cm}^3/\ell\text{)} / \text{calcium anhydre lixiviable (mol/}\ell\text{)} \\
 &= \mathbf{25 \text{ cm}^3/\text{mol}}
 \end{aligned}$$

3.1.5 Porosité initiale de la pâte

La porosité initiale de la pâte peut être déduite des calculs précédents:

$$\text{Porosité} = 1000 - V_{\text{ett}} - V_{C_4AF} - V_{\text{anh}} - V_{FS} - V_{C-S-H} - V_{\text{inert}}$$

avec : V_{ett} = volume occupé par l'ettringite

V_{C_4AF} = volume occupé par le C_4AF

V_{anh} = volume occupé par le ciment anhydre hors C_4AF

V_{C-S-H} = volume occupé par les C-S-H

V_{inert} = volume occupé par les inertes

Le volume occupé par les C-S-H est le suivant:

$$\begin{aligned}
 V_{C-S-H} &= \text{nombre de moles de C-S-H (idem nombre de moles de silice) (mol/}\ell\text{)} \bullet \\
 &\quad \text{volume molaire (cm}^3/\text{mol)}^4 \\
 &= (2,42 + 2,32) \times 90 \\
 &= 426,6 \text{ cm}^3/\ell
 \end{aligned}$$

⁴ Tiré d'ADENOT (1992)

$$\begin{aligned}\text{Donc, Porosité} &= 1000 - 95,3 - 19,8 - 237,3 - 155 - 426,6 - 12,6 \\ &= 0,053 \text{ (5,3 \%)}\end{aligned}$$

Cette valeur est cohérente avec les 6 % donnés par le modèle de BENTZ et GARBOCZI.

3.1.6 Adaptation de l'équation 1-3

Toutes les équations de DIFFU-Ca doivent être modifiées pour tenir compte du rapport C/S des C-S-H de la pâte CFS (1,46 au lieu de 1,65). Cependant, en ce qui concerne l'équation 1-3, il faut de plus déterminer la pente de la variation de la concentration de calcium en solution au niveau du front de dissolution du ciment anhydre. La Figure 3-1 permet de calculer la concentration de calcium en solution pour un rapport C/S de 1,46 :

$$\begin{aligned}C_{\text{Ca}} &= \frac{21-2}{1,65-1} \cdot (1,46-1) + 2 \\ &= 15,4 \text{ mmol/l}\end{aligned}$$

On choisira donc **15 et 16 mmol/l** pour calculer la pente requise dans l'équation 1-3.